

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

**Н. С. ЛИДОРЕНКО
Г. Ф. МУЧНИК**

ЭЛЕКТРО- ХИМИЧЕСКИЕ ГЕНЕРАТОРЫ

№ 1
ТОМ 15
1980
ЭЛЕКТРОХИМИЯ



МОСКВА ЭНЕРГОИЗДАТ 1982

ББК 31.251
Л55
УДК 621.352.6

Рецензент Л. А. Квасников

Лидоренко Н. С., Мучник Г. Ф.
Л55 Электрохимические генераторы. — М.: Энерго-
издат, 1982. — 448 с., ил.

В пер. 1 р. 60 к.

Излагаются основные проблемы теории и применения, возникающие в процессе исследования и конструирования электрохимических генераторов (ЭХГ). Рассматриваются термодинамика процессов, некоторые вопросы кинетики, дается описание реальных схем и трактов, обеспечивающих электротепломассообмен на электродах, описание самих электродов и других элементов структуры ЭХГ, рассматриваются особенности построения схем, специфика конструирования и испытаний ЭХГ.

Рассчитана на специалистов, работающих в области прямого преобразования энергии.

Л 2302030000-470
051(01)-82 156-82

ББК 31.251
6П2.10

НИКОЛАЙ СТЕПАНОВИЧ ЛИДОРЕНКО
ГРИГОРИЙ ФРОИМОВИЧ МУЧНИК
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ГЕНЕРАТОРЫ

25 Редактор И. В. Антик
Тереплет художника В. Я. Батищева
Технический редактор А. С. Давыдова
Корректор М. Г. Гулина

ИБ № 2144

табср 07.04.82 Подписано в печать 30.06.82 Т-13385
формат 24х108¹/₃₂ Бумага типографская № 1 Гарнитура литературная
Печать высокая Усл. печ. л. 23,52 Усл. кр.-отг. 23,84 Уч.-изд. л. 26,55
Тираж 4000 экз. Заказ 93 Цена 1 р. 60 к.

Энергониздат, 113114, Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10

Московская типография № 10 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113114, Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10

© Энергониздат, 1982

ПРЕДИСЛОВИЕ

Исследование и разработка электрохимических генераторов — новая в инженерно-физическом, а также перспективная в экономическом и экологическом планах проблема.

Освоение космического пространства, морей и океанов, создание эффективных электромобилей и других транспортных средств, разработка автономных источников энергии для питания радио- и телевизионной аппаратуры с высокими удельными параметрами, а за последние годы строительство опытных стационарных установок большой мощности — вот неполный перечень областей внедрения и возможного использования этих устройств. Следует помнить, что высадка человека на Луне не была бы возможной без использования электрохимических генераторов.

Изложенное в книге введение в проблему является, по-видимому, первой попыткой систематического и относительно полного изложения научных и инженерных ее аспектов на базе использования как литературных данных, так и результатов собственных исследований авторов, их коллег и учеников. К оригинальным относятся главы, излагающие представления авторов об электромагнитной природе катализа, физической модели поверхности, методы квантово-электродинамического расчета структур сопряженных электронных спектров водорода и некоторых материалов, методы разделения металлов по их каталитической активности к водороду. К оригинальным результатам относятся также описания инженерных структур и методов расчета отдельных элементов и систем генераторов.

Сама проблема находится в начале развития. Она перспективна не только в аспектах экономии металла и топлива в нестационарных устройствах, обеспечивающих производство электроэнергии, и создания экологически чистых источников электрической энергии, но она весьма

перспективна также для современной физики и смежных наук, на стыке которых в процессе исследования проявляются еще не разгаданные механизмы электронного обмена на границе раздела фаз, механизмы химической кинетики и модели специфичных областей нелинейной электродинамики.

В ближайшей перспективе авторы предвидят существенное усиление интереса к изучению и применению электрохимических генераторов наряду с другими методами непосредственного преобразования видов энергии в электрическую.

Кроме основных авторов в написании отдельных разделов книги участвовали: Н. М. Каган, З. Р. Каричев, Л. А. Сальников, Е. А. Тейшев (гл. 3); И. Ю. Керцелли, Г. А. Кононова, И. Г. Меерович, Ю. М. Морозенков (гл. 4); В. М. Вербников, В. М. Голубь, А. Р. Гордон, Д. Н. Канищев, В. И. Малащенко, Ю. М. Морозенков, Г. В. Самойлов, В. Х. Станьков (гл. 5); Л. С. Табакман (гл. 6); Ф. Р. Юппец (гл. 7); В. М. Болотин, А. С. Власов, Ю. А. Зайцев, О. Г. Касимов, Е. М. Чистов (гл. 8); О. Г. Касимов, А. С. Луковников (гл. 9); О. Г. Касимов, Л. И. Леоничев, В. П. Постановов, Г. М. Сухов (гл. 10).

Авторы выражают глубокую признательность проф. Л. А. Квасникову за просмотр рукописи и содействие ее изданию.

Н. С. Лидоренко, Г. Ф. Мучник

ВВЕДЕНИЕ

Среди перспективных проблем энергетики важное место занимают проблемы непосредственного (безмашинного) преобразования химической энергии природных или синтезированных видов топлива в электрическую энергию. Актуальность этой проблемы очевидна, если учесть, что в настоящее время около 90% всей полезной энергии (электрической и механической) получается из тепловой энергии природного топлива, средний коэффициент преобразования которой в энергоустановках не превышает 25%. Известно, что КПД непосредственного преобразования химической энергии в электрическую в современных химических источниках тока в 2—3 раза больше указанного, однако энергия этих устройств ограничена конструктивным запасом активных материалов в них. Поэтому исследования, имеющие целью повышение среднего коэффициента использования топлива при непрерывном процессе генерирования, экономически перспективны.

Имеется также ряд специфических эксплуатационных областей и условий, при которых затруднена или отсутствует возможность реализации обычных машинных схем преобразования (например, автономная эксплуатация энергетических устройств в условиях невесомости, отсутствия кислородсодержащей атмосферы, схемы автономного электродвижения, требования экологии и др.); в этих областях схемы прямого преобразования уже сегодня оказываются предпочтительнее классических. Наиболее разработанными устройствами, реализующими схему непосредственного преобразования химической энергии в электрическую, являются гальванические батареи и аккумуляторы. Запас реагентов (окислителя и горючего) в них содержится в самой конструкции, что определяет ограниченный запас их энергосодержания. Эксплуатационные преимущества этих конструкций поэтому проявляются лишь при коротких отрезках времени энергообеспечения, где высокий КПД, являющийся до-

стоинством схемы непосредственного преобразования, оказывает решающее влияние на массу и размеры энергоустановки (ЭУ). Следовательно, лишь на коротких режимах разряда резервные батареи и аккумуляторы имеют наименьшие массо-габаритные характеристики (при равной мощности и энергии), что открыло им широкую дорогу в различных областях автономной энергетики. Долговременные схемы энергообеспечения, реализуемые, например, в тепловых машинах, хотя обладают относительно невысоким КПД, но на продолжительных режимах работы сохраняют свои преимущества. Электрохимические генераторы (ЭХГ), состоящие из батарей топливных элементов, систем автоматики и т. д. и работающие при постоянных температуре и давлении, имеют теоретический КПД, приближающийся к 100%, и имеют массо-габаритные преимущества в диапазоне 100—10 000 ч. На созданных в СССР водородно-кислородных ЭХГ практический КПД достигает 70—75%. От других устройств, реализующих схему непосредственного преобразования химической энергии в электрическую (гальванических элементов и аккумуляторов), ЭХГ существенно отличаются тем, что в них реагенты (окислитель и горючее) содержатся не в самой конструкции, как у первых, что ограничивает запас их энергосодержания, а отдельно в резервуарах и подаются в генератор в момент работы. Таким образом, схема обеспечения реагентами в ЭХГ сходна с машинными схемами, однако в них сохраняется присущий схеме прямого преобразования энергии высокий КПД.

Изложенные обстоятельства способствовали тому, что исследования по ЭХГ за последние годы существенно расширились. В США и СССР разработаны варианты ЭХГ на водороде и кислороде с щелочным и кислым электролитами для программы космических исследований; в СССР создан ЭХГ на водороде и воздухе для транспортных систем и др. Разрабатываются ЭХГ на других активных компонентах и для более широкого круга задач. Исследования по созданию ЭХГ также развиваются в странах СЭВ, Англии, Японии, ФРГ, Италии и Франции. Как это часто бывает при решении сложных научных, технологических и конструктивных идей, разработка схем непосредственного преобразования химической энергии в электрическую стимулировала развитие ряда новых высокоэффективных технологических процес-

сов, используемых в различных областях техники, а также появление новых физических представлений (например, актуальности интерпретации проблем электромагнитной природы катализа, явлений на поверхности и т. д.).

Таким образом, современные проблемы прямого преобразования химической энергии в электрическую охватывают широкий круг задач и базируются на использовании достижений многих отраслей знания. К новым также относятся нерешенные проблемы теории построения и применения специфического математического аппарата для оптимизации электрогенерирующих устройств. Крайне трудоемкими оказались экспериментальные исследования, сопутствующие созданию новых электрохимических систем, проблемы моделирования и разработки новых конструкций, исследования электрических свойств поверхности, анизотропных нелинейных сред и т. п.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ГЕНЕРАТОРЕ

1.1. ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

Основными типами ЭХГ, созданными в мире, являются водородно-кислородные (воздушные) системы с пористыми электродами (щелочной электролит) или с ионообменными мембранами (кислый электролит). Рассмотрим процесс в единичном топливном элементе (ТЭ), входящем в состав ЭХГ.

С общих позиций процесс генерирования в ЭХГ может быть описан как процесс обмена электронами между горючим и окислителем с образованием нового химического соединения — продукта реакции (рис. 1.1). В зависимости от структуры реагентов реакция на электродах ТЭ протекает по различным промежуточным стадиям. Так, для водородно-кислородного ЭХГ реакция на кислородном электроде имеет вид

(реагент) $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

и на водородном электроде

(реагент) $2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$.

Таким образом, суммарная реакция в элементе

$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ (продукт реакции).

Результатом реакции является переток (каналирование) электронов внутри молекулярных структур с уровней, где они обладали большим запасом энергии (уровни энергий электронов, расположенных на валентных орбитах исходных продуктов реакции), на уровни с меньшим запасом энергии (валентные электронные уровни конечных продуктов реакции). Таким образом, образуются новые молекулярные структуры (продукты реакции) из ранее существовавших молекулярных структур (реагирующих веществ). Если реакция неорганизованная (с точки зрения сбора и распределения электри-

ческих зарядов), между продуктами реакции происходит хаотический обмен электронами. Выделяющаяся энергия за счет соударений между молекулами расходуется на повышение кинетической энергии реагирующих молекул — конечных продуктов реакции (тепловой процесс), а также рассеивается излучением.

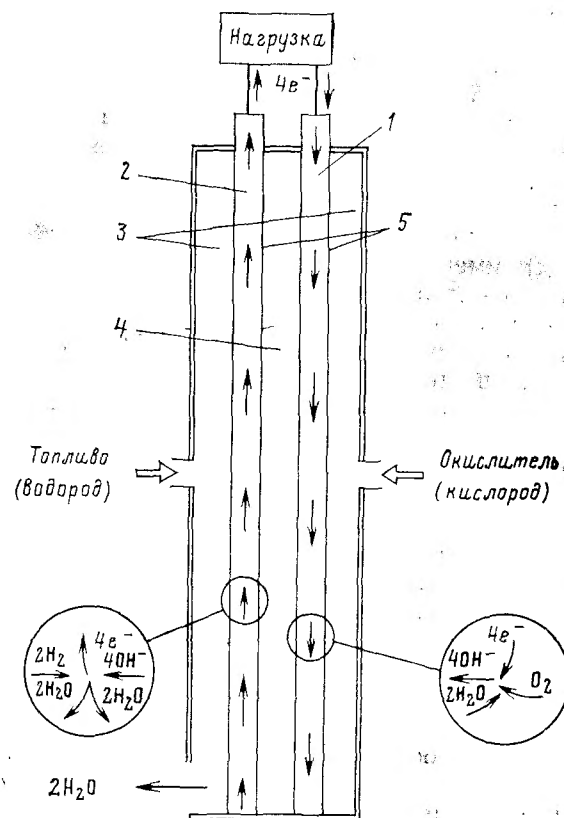


Рис. 1.1. Принцип действия ТЭ.

1 — катод; 2 — анод; 3 — газовые камеры; 4 — электролит; 5 — катализированные электроды.

Задача заключается в обеспечении рационального протекания процесса через такие промежуточные акты реакции (например, предварительную ионизацию, гетерогенный катализ и др.), которые могли бы привести к минимальным потерям энергии при «коммутации»

Электронов в конструкции ЭХГ перед выводом их во внешнюю электрическую цепь. Одной из актуальных проблем является возможно более полное использование потенциала процесса, соответствующего свободной энергии химической реакции (приближение рабочего напряжения ЭХГ к его ЭДС). Однако свободная энергия при химических реакциях не превышает долей или единиц электрон-вольт. Этой энергии часто бывает недостаточно, например, для преодоления пороговых барьеров в актах промежуточных превращений. Малый энергетический потенциал (малые значения ЭДС процесса) и приводит к затруднениям в разработке рациональных путей использования этой энергии. Эти проблемы относятся к проблемам, исследуемым теорией катализа.

В традиционных химических источниках тока (аккумуляторах), имеющих твердофазные активные материалы на пути электронных переходов, энергетические барьеры возникают на границе твердая фаза — раствор. Физический смысл затруднения кинетической интерпретации состоит в том, что электрические свойства обеих твердофазных границ в процессе генерирования энергии непрерывно изменяются по законам, не учитываемым современной теорией, а именно изменяется не только структура, но и химический состав твердой фазы, так как катод непрерывно (пропорционально количеству прошедшего электричества) обогащается металлом, а анод — окислителем (например, кислородом); рождается новая твердая фаза, электрическое поведение которой с точки зрения современной теории твердого тела не поддается прогнозу: переток электрических зарядов (ионов) через систему, представляющую собой, как правило, многослойную среду, происходит в сложных нестационарных условиях переноса энергии и вещества, сопровождаемых скачками коэффициентов переноса (при нелинейных граничных условиях).

Современная теория в кинетическом плане не в состоянии решить рассматриваемые проблемы. Химическая термодинамика дает возможность теоретически оценить лишь запасы энергии в исходных продуктах и потенциал процесса (ЭДС). Законченной теории, позволяющей рассчитывать рабочее напряжение ЭХГ, количественно предсказывать расходные коэффициенты горючего и окислителя и КПД реакции или хотя бы прогнозировать вероятность ее протекания, не создано. Отсутству-

ют также [1.1, 1.2] законченные теории растворов и катализа.

1.2. ОСНОВНЫЕ ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ ЭХГ

В самом общем виде (рис. 1.2) ЭХГ состоит по крайней мере из четырех комплексов: батареи ТЭ, системы вспомогательных агрегатов, системы автоматического регулирования, системы хранения реагентов. Батарея ТЭ состоит из отдельных ТЭ, соединенных между собой электрически, а также через системы подвода реагентов, отвода продуктов реакции, термостатирования и автома-

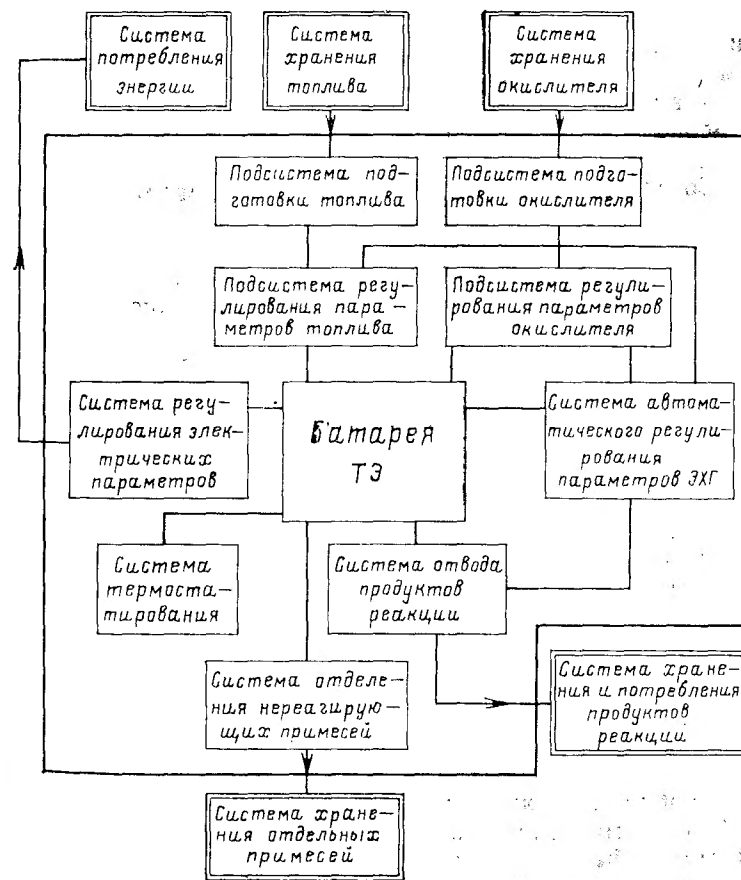


Рис. 1.2. Схема энергоустановки с ЭХГ.

тического управления. Топливный элемент в свою очередь представляет собой комбинацию электродов, определенным образом скоммутированных между собой, дистанцирующих прокладок, межэлектродных заполнителей и узлов, обеспечивающих заданные тепловые и электрические поля ТЭ.

Система вспомогательных агрегатов определена видом ЭХГ и может включать в себя насосы, конденсаторы, гидравлические компенсаторы, радиаторы и другие функциональные звенья. Система обеспечивает подвод реагентов, отвод продуктов реакции, термостатирование.

Система автоматического регулирования обеспечивает поддержание заданных параметров ЭХГ (электрических, тепловых, гидравлических), а также надежную работу как ЭХГ в целом, так и отдельных узлов. В нее входят элементы пневмогидроавтоматики, блоки логики, измерительные устройства, телеметрическая аппаратура и т. д.

Создание этих комплексов предусматривает решение следующих вопросов:

- 1) хранения исходных реагентов;
- 2) транспортировки реагентов к месту реакции;
- 3) организации процесса генерирования энергии;
- 4) отвода продуктов реакции;
- 5) эффективного использования продуктов реакции (например, организации замкнутого водяного цикла для водородно-кислородного ТЭ);
- 6) компоновки ЭХГ из множества отдельных ТЭ;
- 7) управления параметрами ЭХГ;
- 8) обеспечения заданных режимов работы ЭХГ;
- 9) оптимизации ЭХГ в целом.

Некоторые из этих вопросов достаточно освещены в литературе, некоторые разработаны лишь в общем виде, часть проблем находится только в стадии постановки. Однако актуальность развития ЭХГ требует их комплексного исследования. Рассмотрим некоторые из перечисленных проблем.

1.2.1. Хранение исходных реагентов

Проблема сложна из-за отсутствия инженерных работ и многопланова, поскольку исходные компоненты могут быть газы, жидкости, твердые вещества (например, гидриды). Особенно сложны задачи при криогенном хранении.

Дополнительные трудности возникают при эксплуатации ЭХГ в невесомости и обеспечении тепловой изоляции при низком потенциале теплоты. Именно эта проблема на практике оказалась в центре внимания, например, при полете американского космического корабля «Джемини-7».

1.2.2. Транспорт реагентов

Возникают сложности при транспортировке исходных компонентов к месту реакции. Затруднения связаны с необходимостью поддержания значений рабочих параметров (например, давления и температуры газов) в достаточно узких диапазонах, обеспечивающих равномерный подвод ко всем элементам и в особенности равномерное распределение исходных продуктов внутри ТЭ. Неизбежные потери, возникающие при реализации заданных условий, входят в общие необратимые потери ЭХГ и согласно уравнению Нернста пропорциональны логарифму отношения исходного давления к давлению в месте реакции. До сих пор не существует надежного метода расчета этих потерь и, что самое важное, не существует методов их оптимизации в системе всей станции. С точки зрения газо- и гидродинамики мы имеем дело со сложными и малоизученными течениями в щелях при малых числах Re . С точки зрения общих идей переноса энергии и вещества мы имеем дело со сложной многослойной многокомпонентной системой, в которой нельзя пренебрегать эффектами второго порядка: зависимостью коэффициентов переноса от концентраций, неравенствами между активностями и концентрациями компонентов, наличием эффектов типа термодиффузии и эффекта Дюфора, неизотермичностью системы и т. п.

1.2.3. Теоретические и экспериментальные проблемы

1. Не разработана теория кинетики электронного переноса в слоистых структурах. Из-за отсутствия физической модели нелинейных сред прогноз кинетики для элементов ЭХГ не поддается количественной интерпретации. В отличие от фото- и термоэлектрических преобразователей, у которых катод и анод состоят из проводящих или полупроводящих материалов, отвод электрических зарядов от топлива и окислителя при условии, когда оба они — газообразные или жидкие диэлектрики,

принципиально отличается по физической модели и соответственно сложнее. Пути преодоления этих сложностей представляют на сегодня основной технологический секрет исследователей и в каждой стране решаются самостоятельно.

2. Теория катализа. Практически отсутствуют обобщенные теории катализа. Экспериментальные же исследования в этой области связаны с необходимостью обработки огромного опытного материала и разработки новых средств диагностики: оптической и электронной спектроскопии, изучения электронного резонанса на реальной поверхности сопрягающихся структур и т. д.

3. Необходимы глубокие исследования адсорбции на поверхности, включая оценку влияния эффективных размеров заряда ионов, вычисление теплоты адсорбции ионов и молекул, исследование адсорбции органических соединений на твердых телах, разработка средств учета роли поверхности, в первую очередь в пористых средах.

4. Теория электролитов. Современные теории (термодинамика, теории структурных свойств электролита, процесса переноса и т. д.) ограничены процессами в разбавленных растворах и более 30 лет не подвергались существенным изменениям. До сих пор нет удовлетворительного математического описания процессов поведения электронов в жидкой среде.

В связи с большой значимостью исследований концентрированных электролитов (или так называемых «сильных») для многих областей химии и биологии разработка соответствующей теории сулит большие перспективы.

Особое значение имеют также новые экспериментальные методы исследования растворов: дифракция рентгеновских лучей и нейтронов, адсорбционная и «рамановская» спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, диэлектрические и магнитные методы.

Необходимо иметь в виду разработку и усовершенствование методов измерения других важных для теории и практики параметров, а именно: удельной электрической проводимости, вязкости, коэффициента диффузии и различных молярных свойств (включая удельный объем, коэффициент сжимаемости, относительные энтальпию и энтропию). В настоящее время уже имеется большое количество данных по этому вопросу, однако все-

сторонний критический обзор до сих пор отсутствует. Эти данные имеют важное практическое значение для оптимизации ЭХГ.

5. Описание пористых сред. Проблема заключается в описании пористых сред на основании соответствующих параметров, которые можно получить путем физических измерений (таких как пористость, проницаемость, кривизна, «мертвый объем», объем и форма пор, их распределение, удельная площадь поверхности, проводимость, емкость и т. п.). Создание хотя бы упрощенных, но доступных для использования электронных моделей пористых сред — проблема будущего.

Подпроблемы, требующие разработки оригинальных творческих и экспериментальных методов, следующие: диффузия и миграция через дисперсные и полупроницаемые фазы; диффузия и проводимость в пористых средах, имеющих «источники» и «стоки» заряда и массы; проводимость твердых матриц, состоящих из нескольких твердых фаз при произвольном и упорядоченном распределении; механизм переноса газов к поверхности раздела электролит — твердое вещество и от нее к пористой среде; учет влияния поверхностного заряда на ионный перенос за счет диффузии и миграции; ламинарная и турбулентная свободная конвекция, в том числе в сочетании с направленной конвекцией в произвольно ориентированных электродных конфигурациях; изменение и корреляция (при отсутствии соответствующей теории) коэффициента ионной диффузионной способности, подвижности, вязкости и плотности концентрированных электродов; растворимость и диффузия газов в концентрированных электролитах.

6. Теплообмен. К числу проблем относятся: измерение и оценка теплопроводности концентрированных электролитов и составных электродных материалов (включая пористые электроды); изучение теплопереноса через поверхность раздела твердого тела и электролита при наличии плоского источника тепла на этой поверхности раздела; определение профиля распределения температур вблизи раздела фаз; теплоперенос через поверхность раздела электролита и электрода в присутствии газовой фазы (аналогичный пузырьчатому и пленочному кипению и парообразованию); теплоперенос, связанный с процессами диффузии (пар, образующийся в результате реакции, попадает в рабочие компоненты — газ, по-

ступающий в ТЭ); теория диффузии и проводимости в неизотермическом электролите; влияние теплопередачи на режим работы ТЭ в целом.

7. Технологические проблемы. Создание ЭХГ — сложная и комплексная задача, опирающаяся на современную технологию сварки, прессования, прокатки и т. д. Комплексное решение этих проблем — задача большой сложности, так как наряду с требованиями применения материалов, стойких в агрессивных средах, легких и прочных, неизбежно возникает необходимость гарантии высокой надежности.

Наиболее ответственна технология электродов, сведения о которой в литературе чрезвычайно скудны. Первостепенной, особенно для кислых сред, является проблема коррозии.

8. Отвод продуктов реакции и их утилизация. В ТЭ проблема отвода продуктов реакции заключается в обеспечении многокомпонентной управляемости процесса генерирования, определяющейся уровнем характеристик ТЭ и требованием поддержания детального равновесия между исходными и конечными реагентами. Прямая связь этих процессов с выходными электрическими характеристиками позволяет использовать их особенности для регулирования системы в целом. Практически осуществяемые методы отвода продуктов реакции делятся на два больших класса — статические и динамические, каждый из которых обладает собственными преимуществами и недостатками.

Из проблем утилизации продуктов реакции (регенеративные циклы и т. д.) укажем лишь на проблему использования воды, получающейся в водородно-кислородных ТЭ. Трудность заключается в обеспечении надежного и равномерного во времени процесса выделения воды, особенно в условиях невесомости. Осложнения возникают также из-за низкого уровня температур и малых перепадов температур между парогазовой смесью и хладагентом в динамических системах удаления воды и сложности поддержания температуры в статических системах.

Начиная с 1839 г., когда В. Гроувом был разработан первый образец водородно-кислородной «ячейки Гроува», исследования проводились на уровне физического эксперимента, имеющего демонстрационный характер. Так, в 1842 г. Гроувом была собрана «газовая вольтаическая батарея», а в 1889 г. Муидом и Лангером впервые был использован термин «топливный элемент» для батареи с платиновыми электродами мощностью 1,5 Вт с КПД 50%.

В 1884 г. Освальд предложил широкий план замены тепловых электростанций ТЭ, в которых должна была осуществляться реакция окисления угля. Однако несмотря на усилия ряда видных ученых того периода — Нериста, Габера, Баура, Прейса добиться удовлетворительной кинетики и мало-мальски достаточного ресурса по этой системе не представилось возможным (кстати, на промышленном уровне это не удастся сделать и сейчас, спустя более 90 лет).

Из последующих работ можно отметить исследования Шленда по диффузным электродам (впервые предложил идею гидрофобного электрода) и особенно Ф. Бэкона (Кембриджский университет, Англия), внесшего существенный вклад в развитие новых идей. Бэконом были предложены и разработаны двухслойные электроды, развиты основы теории пористых электродов и, наконец, разработана батарея водородно-воздушных ТЭ со щелочным электролитом (205°C, 2,1 МПа) мощностью до 5 кВт. Конечно, эти работы также имели лабораторный уровень и демонстрационную цель. В 1947 г. выходит в свет книга О. К. Давтяна «Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую», обобщившая существующий на тот период уровень проблемы. В 1954 г. Юсти получил патент на двускелетный катализатор и были созданы элементы на его основе (фирма «Варта», ФРГ).

В 1950—1960 гг. в СССР проводятся интенсивные теоретические и на уровне лабораторных экспериментальные исследования кинетики процессов на электродах (академики А. Н. Фрумкин и Я. М. Колотыркин, проф. Р. Х. Бурштейн, чл.-корр. АН СССР Н. С. Лидоренко, проф. Г. Ф. Мучник, проф. В. Е. Дмитренко, проф. В. С. Багоцкий, проф. А. Г. Пшеничников, канд. техн. наук О. Г. Касимов, Г. В. Самойлов, З. Р. Каричев, проф. Н. В. Коровин, канд. техн. наук Ф. Р. Юппец, проф. С. П. Чижик и др.). Аналогичные работы проводились и в США, ФРГ, Англии, Японии.

Начало широких инженерных разработок в СССР положено авторами и их учениками в 50—60-х годах. К 1968 г. они были существенно расширены и завершились к 1970 г. созданием действующих образцов и разработкой полупроизводственной технологии для ряда прототипов.

К этому периоду (50-е годы) относится и широкое развитие проблемы в ряде стран (США, ФРГ, Англии, Франции и др.). Начало создание макетов и опытных образцов, что стимулировалось потребностью развития космической программы. Фирма «Аллис-Чалмерс», США, например, демонстрирует трактор, тележку, одноместный подводный аппарат и т. д.

В США ЭХГ применили для космической программы — «Джемини» и позднее «Аполло». Создан опытный образец электромобили («Кордеш», «Юнион карбайд», США), на фирме «Сименс» (ФРГ) разрабатывается ЭХГ на гидразине, во Франции разработки ведутся фирмой «Дженерал электрик», в Швеции — АСЭА. В 1973 г. СССР демонстрирует электрокар с ЭХГ, работающим на водороде и воздухе.

В 1967 г. группа фирм США приступила к выполнению программы ТАРЖЕТ (TARGET), имеющей целью использование ЭХГ для широкого круга задач, вплоть до крупной (десятки мегаватт) энергетики.

Современная реклама предсказывает большое число областей внедрения ЭХГ, особенно с учетом возможностей водородной энергетики. Однако в последние годы (условно третий период развития)

проблема создания ЭХГ вступила в новую фазу. Масштабность и сложность проблемы привели к тому, что исследователи сосредоточились лишь в нескольких наиболее крупных фирмах и институтах мира (США, СССР, ФРГ), где продолжают интенсивно развивать и усовершенствовать новые модели. Затраты на проблему резко возросли. Сейчас на первый план выдвигаются вопросы экономики и увеличения ресурса. Технологические и инженерные проблемы приобретают большую значимость, хотя, как это будет нами показано, многие вопросы теории все еще остаются нерешенными.

Исследование проблемы ЭХГ привело к широкому развитию смежных областей, в том числе фундаментальных. Так, попытки улучшить катализаторы обусловили необходимость расширения исследований механизма катализа с привлечением новых физических представлений. В экспериментальных работах возникает потребность в существенном улучшении (или создании новой) измерительной техники. Особенно интенсивное развитие получили технологические обеспечение и разработка промышленных методов производства новых материалов и деталей ЭХГ.

Для оценки всего многообразия смежных областей науки и техники фирмой «Баттеле» предложен «весовой» метод, причем в качестве численных показателей приняты значения: 3 — очень большой вклад, 2 — большой, 1 — небольшой и 0 — нулевой. Было рассмотрено 25 возможных областей, каждая из которых разбивалась на четыре подобласти, имеющих одинаковый «вес». Максимальное значение вклада составляет 300 единиц ($25 \times 4 \times 3$). Приводим значения относительных величин вклада (по отношению к 300).

Источник энергии	Коэффициент вклада
ЭХГ	0,387
Аккумуляторы	0,23
Двигатели внутреннего сгорания	0,227
Изотопные источники	0,077
Солнечные элементы	0,087

1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭХГ

Многочисленные попытки систематизации вариантов ЭХГ привели к более или менее стойкой классификации, принятой как в СССР, так и за рубежом. Существуют следующие признаки такой классификации:

1) по температуре основного процесса: низкотемпературные (ниже 100°C), среднетемпературные (ниже 500°C) и высокотемпературные (выше 500°C);

2) по типу электролита: щелочные и кислые;

3) по состоянию электролита: с жидким или твердым электролитом, а также с электролитом мембраны. Последняя модификация может быть выполнена в виде либо ионообменных мембран, либо асбестовых капиллярных матриц;

4) по агрегатному состоянию реагентов: газообразные, жидкие и твердые;

5) по виду горючего или окислителя: водородные, кислородные и метанольные и др. Поскольку различия в ЭХГ в основном определяются их ТЭ, подробная классификация будет рассмотрена в гл. 3.

Различают ЭХГ и по областям использования (космические, транспортные и т. д.). Работы по ЭХГ ведутся для следующих областей применения:

единичные объекты: стационарные и передвижные (переносные) ЭХГ для различной аппаратуры и др.;

общехозяйственные объекты: средства городского и промышленного транспорта, стационарные и передвижные электростанции и пр.

Космическое применение предъявляет максимально жесткие требования к массе и габаритам энергоустановки с ЭХГ (включая систему хранения реагентов) и ее надежности. Вопросы экономики при этом практически не играют роли.

Для массовых и общехозяйственных объектов, наоборот, необходимо обеспечить стоимость 1 кВт·ч и ресурс, по меньшей мере соизмеримые с параметрами существующих ЭУ.

Ниже приведен краткий обзор состояния и перспектив разработки ЭХГ для различных областей применения.

1.3.1. ЭХГ для космических аппаратов

Почти все известные разработки для космического применения относятся к нерегенеративным ЭХГ. В перспективе возможно создание регенеративных систем, например по схеме солнечная батарея — электролизер — ЭХГ.

Нерегенеративные ЭХГ представляют интерес для полетов относительно небольшой продолжительности при уровне мощности установки в основном от одного до десятков киловатт. Для пилотируемых аппаратов применение водородно-кислородного ЭХГ дает дополнительный выигрыш, устраняя необходимость иметь на борту запас воды для питья.

Первые ЭХГ были применены на космических аппаратах «Джемини» и «Биосателлит». Это была батарея мощностью 2 кВт с по-

лимерными ионообменными мембранами в качестве электролита. Для работы в условиях невесомости была использована фитильная система удаления образующейся воды. Водород и кислород хранились в сжиженном состоянии. Рабочая температура составляла 38°C, удельная масса 32 кг/кВт. На кораблях «Аполлон» (13 полетов на Луну) был установлен среднетемпературный ЭХГ фирмы «Пратт энд Уитни» (теперь «Юнайтед технолоджиз корпорейшн» — наиболее мощной фирмы, занятой производством ЭХГ в США). Установка состояла из трех ЭХГ, один из которых — резервный. При плотностях тока 0,025—0,1 А/см² напряжение одного ТЭ равнялось 1,1—0,9 В, соответственно мощность ЭХГ 0,56—1,42 кВт, а его масса

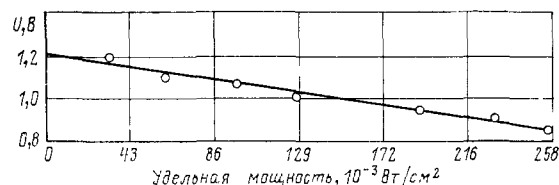


Рис. 1.3. Характеристика ТЭ фирмы «Пратт энд Уитни» при 260°C и 0,1 МПа.

100 кг. Запас жидкого водорода и кислорода был рассчитан на 400 ч работы. Рабочая температура ЭХГ 200—260°C, давление газов 0,4—0,5 МПа, электролит — водный раствор КОН концентрации 85%, ЭХГ были отработаны на ресурс 1000 ч. Опубликованы сообщения также о более поздних работах по ЭХГ для космоса. Фирма начала разработку энергоустановки на основе водородно-кислородного ЭХГ мощностью 5 кВт (в пике 10 кВт), рассчитанной на работу в течение 5000 ч [1.3]. Характеристика ТЭ приведена на рис. 1.3. Помимо батарей ТЭ ЭХГ включает блок очистки реагентов от примесей, в частности углеводородов, систему циркуляции реагентов, систему отвода воды и теплоты. Батарея ТЭ состоит из 32 ТЭ с активной поверхностью 450 см². При испытаниях ТЭ реализовалась характеристика $I=0,1$ А/см² при $U=0,95$ В и $I=0,3$ А/см² при $U=0,9$ В.

Элементы различной конструкции были изготовлены в основном из стекловолокнистых материалов. Подробно изучалось влияние температуры, плотности, тока, частоты продувок и степени очистки газов от примесей на характеристики ЭХГ. Для очистки кислорода от метана в количестве $5,5 \cdot 10^{-5}\%$ при 90—525°C и давлении $p=0 \div 0,42$ МПа использовались четыре типа катализаторов: 0,5% Rh; 0,5% Pd; 0,5% Pt; 10% Pt на Al_2O_3 . Лучшие результаты получены при использовании родия. При увеличении давления активность катализаторов увеличивается. В ходе ресурсных испытаний через 610 ч вышел из строя насос циркуляции водорода, а через 750 ч в межэлектродном пространстве одного из ТЭ обнаружено выделение газа. Фирма продолжает работы по устранению обнаруженных недостатков.

Этой же фирмой разработан ЭХГ мощностью 2,5 кВт, предназначенный для электропитания аэростата на высоте 21 км в течение 7 сут (168 ч), который включает батарею водородно-кислородных ТЭ, систему криогенного хранения и подачи реагентов (17 кг H_2

и 136 кг O_2), емкость для воды и радиатор для сброса тепла. За исключением радиатора ЭХГ расположен на горизонтальной платформе. Масса ЭУ 330 кг, общая энергоемкость 423 кВт·ч, удельная энергия 0,42 против 0,063 кВт·ч/кг для лучших серебряно-цинковых аккумуляторов. Батарея, включающая 31 ТЭ, имеет мощность 2,5 кВт при напряжении 30 В; 1920 Вт расходуется на питание электродвигателя пропеллера, 500 Вт на подъем груза, а 100 Вт на питание контрольной и телеметрической аппаратуры. Семь фирм занимались совершенствованием известных систем криогенного хранения и подачи реагентов для данной установки. Лучших показателей ($\frac{\text{масса танков}}{\text{масса реагентов}}$) добились фирмы «Бич эйркрафт» — 0,46 и

«Эйр рэсэрч» — 0,76, однако система первой фирмы более дорогая. Емкость для образующейся воды имеет размеры 18×60×115 см. Радиатор 120×220 см, разработанный фирмой «ЛТВ Эйрспейс», выполнен из алюминия толщиной 0,5 мм, имеет массу 10 кг и рассчитан на работу при скорости воздушного потока 8 м/с.

В отчете [1.4] приводятся результаты заключительного этапа исследований фирм (апрель 1972 — июль 1973 гг.) по совершенствованию ЭХГ, предназначенного для выполнения космической программы «Шаттл». Работа выполнялась по договору с НАСА. Генератор включает 34 ТЭ с асбестовым электролитонесителем толщиной 0,5 мм. Поверхность каждого ТЭ 470 см², электроды активированы катализатором, состоящим из 90% Pt и 10% Pd. За время работы проведен 31 испытательный цикл длительностью 7 дней, общее время испытаний 5072 ч. При использовании специальных чистых реагентов продувка водорода в течение всего цикла вообще не проводилась, а кислород продувался 1 раз. Вода, образующаяся при работе батарей, оказалась высокой степени чистоты.

Модернизация водородного насоса позволила увеличить срок его службы до 10 000 ч. В отчете приводятся оптимальные размеры и конфигурация сепараторов и подложек электродов с точки зрения обеспечения необходимой механической прочности при поперечном сжатии. Проведенные исследования позволили также выбрать сечение, количество и распределение каналов подачи водорода, кислорода и хладагента для обеспечения эффективной работы батарей. В ТЭ использованы золоченные сепараторы и подложки электродов, а нанесение активной массы осуществлялось на обе стороны подложки, что позволило более равномерно распределять катализатор и снизить количество Pd в нем до 10%. В результате заметно уменьшилась скорость растворения Pd и Ag. Одной из причин, лимитирующих ресурс работы батарей, остается карбонизация электролита продуктами разложения конструкционных материалов, в частности на основе фторопластов.

Для программы НАСА «Шаттл» фирма «Дженерал электрик» разрабатывает усовершенствованный ЭХГ с ионообменными мембранами в качестве электролита. Этот ЭХГ имеет рабочую температуру 82°C, что позволило повысить максимальную плотность тока с 0,04—0,05 (при +38°C) до 0,13—0,14 А/см² и снизить удельную массу почти втрое — до 11,3 кг/кВт при мощности ЭХГ 5 кВт. При более высоких мощностях удельная масса уменьшится до 7,25 кг/кВт. В испытаниях достигнут ресурс ЭХГ до 11 000 ч.

Большой интерес представляет работа фирмы «Юнайтед технолоджиз корпорейшн» по авиационно-космическому ЭХГ кратковременного действия мощностью 400 кВт, рассчитанного на работу

в течение 2 мин при напряжении одного ТЭ 0,615 В и плотности тока 3,77 А/см² (плотность мощности 2,32 Вт/см²). Каждый из семи ЭХГ установок при мощности 575 кВт имеет удельную массу 0,227 кг/кВт. Температура щелочного электролита 121°C, давление 0,42 МПа. Экспериментально найдено, что при повышении рабочего давления до 0,63 МПа плотность тока может быть увеличена до 5,38 А/см², что дает плотность мощности 3,23 Вт/см². Эти данные в значительной мере меняют установившиеся представления о предельно допустимых показателях водородно-кислородных ЭХГ.

Следует отметить, что НАСА заключила более 200 контрактов с промышленными организациями и университетами США на исследование проблем, связанных с созданием ТЭ.

В отчете [1.5] приводятся результаты работ по созданию водородно-воздушного ЭХГ с циркулирующим электролитом (30%-ный КОН), проведенных фирмой «Пратт энд Уитни» с февраля по ноябрь 1970 г. Цель исследований — создание длительно работающего ЭХГ с эффективной очисткой электролита от накапливающихся карбонатов в электрохимических регенераторах. ЭХГ включает батарею ТЭ, регенератор, резервуар электролита, электролитный насос, теплообменник. Габариты ЭУ 45×30×30 см, масса 14,5 кг. Мощность батареи из 22 ТЭ 425 Вт при токе 25 А; на собственные нужды расходуется 21 Вт. Один ТЭ с активной площадью 225 см² проработал 630 ч при $I=0,1$ А/см² и $U=0,8$ В. Для его устойчивой работы необходим трехкратный избыток воздуха по отношению к стехиометрическому. Удаление карбонатов, образующихся при взаимодействии воздуха с циркулирующим электролитом, осуществляется в двух ЭХГ с аналогичными по конструкции ТЭ и имеющими поверхность электродов 126 см². При $I=0,2$ А/см² в регенераторе протекает следующая суммарная реакция $\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{OH}^-$ и CO_2 удаляется в потоке воздуха.

Скорость удаления карбонатов в среднем составляет 1,1 мг/с, причем она возрастает с увеличением концентрации K_2CO_3 в электролите и ростом температуры. Генератор испытывался в течение 130 ч, он отличается простотой обслуживания, отсутствием громоздких устройств для очистки от CO_2 , незначительным содержанием карбонатов в ТЭ. В ходе дальнейших исследований фирма предполагает увеличить ресурс ЭХГ, улучшить его удельные характеристики, а также повысить рабочую температуру за счет использования более нагревостойких полимерных материалов.

Фирма «Аллис-Чалмерс» по контракту с ВВС США в 1966—1970 гг. разрабатывала ЭУ на основе водородно-кислородного ЭХГ малой мощности (рис. 1.4), а также мощностью 2 и 5 кВт с капиллярной мембраной для пилотируемых космических кораблей. ЭХГ рассчитан на эксплуатацию в течение 1500 ч, требуемая надежность 0,998, мощность 15 кВт, мас-

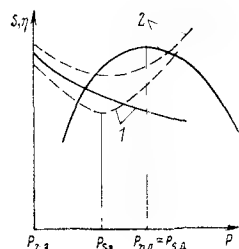


Рис. 1.4. Зависимость КПД η и стоимости S источников энергии от мощности P .
— — — — — стоимость; — — — — — КПД; 1 — ЭХГ; 2 — дизель; P_{η} — мощность при максимальном КПД; P_S — мощность при минимальной стоимости; индексы «э» и «д» обозначают ЭХГ и дизель соответственно.

са 240 кг. Водородный электрод активирован Pt, кислородный — Ag. Разработка нагревостойкой матрицы толщиной 0,5 мм позволила повысить рабочую температуру ТЭ до 90—100°C. При этих условиях максимальная удельная мощность составила 0,2 Вт/см², а номинальная 0,1 Вт/см² (0,1 А/см² при $U=0,97$ В). В ходе испытаний в течение 3100 ч батареи из 16 ТЭ средняя скорость снижения напряжения ТЭ составила 5,5 нВ/с. Помимо батареи ТЭ ЭХГ содержит систему хранения и подачи рабочих газов, систему удаления воды, систему контроля параметров батареи и автоматики. Этот ЭХГ успешно прошел испытания в условиях, имитирующих космические. Основное внимание уделяется изучению и внедрению новых материалов для изготовления конструктивных узлов (композиции на основе полисульфона), формированию матрицы электролитонесителя (титаната калия), активации электродов (сплавы, содержащие Au, Rh).

При работе ЭХГ использовались чистые реагенты (H_2 — 99,95%, O_2 — 99,98%), что существенно упростило их эксплуатацию и повысило стабильность работы. На основании полученных результатов прогнозируется создание ЭХГ с высокими удельными характеристиками и сроком службы несколько тысяч часов.

Анализ зависимости КПД и стоимости приведен на рис. 1.4.

1.3.2. ЭХГ для подводных объектов

В 60-х годах некоторые фирмы США и шведская АСЭА интенсивно занимались разработкой ЭУ с ЭХГ для подводных лодок. При этом значительное внимание уделялось системам хранения реагентов. В частности, разрабатывались системы с получением водорода путем термодинамического разложения аммиака и конверсии водяным паром метанола. Работы названных фирм были прекращены, видимо, из-за несовершенства имевшихся ЭХГ.

Публикации, появившиеся в 1971 г., касаются работ фирмы «Пратт энд Уитни» [1.6]. Эта фирма на базе своих разработок для космоса после подготовительных исследований на маломощных макетах ЭХГ с щелочным электролитом приступила к выполнению заказа на создание ЭУ из трех батарей ЭХГ по 20 кВт для глубоководных аппаратов — исследовательской подводной лодки и судна технической помощи. Было намечено вначале построить и испытать одну батарею ЭХГ с баллонной системой хранения кислорода. Энергоемкость ЭУ 250 кВт·ч, масса 195 кг (9,75 кг/кВт).

Работы по ЭХГ для самодвижущихся подводных аппаратов помимо их прямого назначения могут быть использованы при создании любых других установок, изолированных от атмосферы, в том числе резервных.

В последние годы привлекает внимание применение маломощных ЭХГ в качестве ЭУ для различных морских буев — гидрофизических, акустических и пр. Мощность этих ЭУ от 5 до 80 Вт, требуемое время действия без выполнения запаса реагентов — максимально возможное (месяцы). Проектируемые системы хранения реагентов — баллонные, а также системы с получением водорода и кислорода из их соединений (гидридов, перекисей). Сведений о практическом осуществлении этих проектов нет.

1.3.3. Транспортные и передвижные ЭХГ

Попытки создания транспортных и маломощных передвижных ЭХГ начались уже на ранних стадиях его разработки.

В демонстрационных целях были оборудованы ЭХГ трактор (фирма «Аллис-Чалмерс»), мотоколяска, грузовой подъемник. Четырьмя фирмами были построены экспериментальные электромобили (два на гидразине).

Фургонный электромобиль «Электровэн» фирм «Юнион карбайд» и «Дженерал моторс» (1966—1967 гг.) имел водородно-кислородный ЭХГ номинальной мощностью 32 кВт и максимальной кратковременной 160 кВт.

Криогенная система хранения реагентов должна была по расходу обеспечить разовый пробег до 240 км. Была построена и испытана имитационная ЭУ и проведены испытания электромобиля на динамометрическом стенде. Пуск установки занимал 2,5 ч, остановка около 30 мин.

Шагом вперед явился четырехместный легковой электромобиль фирмы «Юнион карбайд» [1.7]. Он был оборудован водородно-воздушным ЭХГ мощностью 6 кВт и буферным аккумулятором, имевшим емкость 4 кВт·ч. Водород хранился в баллонах и обеспечивал пробег до 320 км при скорости 56—64 км/ч. Время пуска установки составляло 2 мин. Электромобиль успешно прошел длительные дорожные испытания.

Все перечисленные работы не получили дальнейшего развития. Тем не менее электромобиль с водородно-воздушным ЭХГ благодаря отсутствию вредных выбросов и высокой экономичности при переменных режимах движения остается одним из наиболее перспективных средств городского транспорта.

Для электромобильных и других ЭХГ, работающих в городских условиях, благоприятным фактором является возможность централизованного снабжения водородом промышленной выработки.

Значительно сложнее решается вопрос об обеспечении водородом передвижных ЭХГ. Последние представляют интерес прежде всего для военной техники как источники энергоснабжения полевых средств связи, радиолокации и пр.

Требование максимальной автономности и перспектива массового применения этих ЭХГ делают желательным для них хранение водорода в форме его дешевых химических соединений — аммиака, метанола, жидких нефтепродуктов.

Переработка этих топлив на газы, содержащие свободный водород, в большинстве случаев производится в каталитических реакторах при нагреве до нескольких сотен градусов Цельсия. Для ЭХГ с щелочным электролитом водород должен быть отделен от примесей во избежание уже упоминавшейся карбонизации электролита.

Несмотря на такие осложнения, за последние 15 лет в ряде стран были разработаны ЭУ, имевшие в своем составе ЭХГ мощностью от 0,05 до 5 кВт со щелочным электролитом.

Помимо отсутствия ЭХГ, пригодных для массовой эксплуатации в полевых условиях, для вариантов на метаноле и аммиаке противоположением, несомненно, явилась необходимость организации специальной сети снабжения этими продуктами. К тому же они токсичны и химически агрессивны.

В вариантах с использованием жидких нефтепродуктов (бензин, керосин) встретились чисто технические трудности. Взятый из промышленной практики процесс каталитической конверсии топлива водяным паром на базе стандартных нефтяных жидких топлив, представляющих собой смеси индивидуальных углеводородов различного состава и молекулярной массы, надежно не осуществляется. При

этом требуется большой расход очищенной воды (в 4—6 раз больше расхода топлива), использование которой сильно усложняет эксплуатацию, особенно зимой. Такая ЭУ в целом получается чрезвычайно сложной и дорогой для маломощного агрегата.

Последние публикации об этих установках относятся к 1968 г. Судя по всему, до их практического внедрения дело нигде не дошло, хотя, по фирменным данным, КПД газификации достигал 70%, а общий КПД ЭУ — 35—37%.

Фирма «Пратт энд Уитни», разработавшая ЭУ мощностью 0,5 и 3,75 кВт, использовала затем полученный опыт при создании стационарных агрегатов мощностью 12,5 кВт с конверсией природного газа.

Та же фирма (ныне — «Юнайтед технолоджиз») в 1972—1973 гг. опубликовала сведения о передвижной ЭУ мощностью 1,5 кВт с термokatалитическим разложением топлива типа керосина на водород и углерод, т. е. без применения воды. Газификатор — периодического действия, в котором накопившаяся на катализаторе сажа выжигается путем продувки воздухом, после чего в газификатор вновь подаются пары топлива.

Получаемый газ с содержанием водорода около 90% после очистки от сернистых соединений и охлаждения используется в водородно-воздушном ЭХГ с фосфорнокислым электролитом, который не подвержен карбонизации. Коэффициент полезного действия газификатора равен только 17%, а общий КПД установки — 8,5% [удельный расход топлива около 1 кг/(кВт·ч)]. Несмотря на это, в результате испытаний было решено разработать гамму таких ЭУ на мощности от 0,5 до 5 кВт.

Следует, однако, указать, что помимо низкой экономичности этих установок их серьезным недостатком является наличие высоконапряженного элемента конструкции — клапана или золотника, переключающего газовые потоки с температурой 1000°C и выше.

В целом приходится констатировать, что для передвижных ЭУ в диапазоне мощностей от 0,5 до 10 кВт задача снабжения водородом в полевых условиях еще не получила удовлетворительного решения. Результаты разработок ЭХГ в СССР рассмотрены в последующих главах книги.

1.3.4. ЭХГ для стационарной энергетики

С 1967 г. фирма «Пратт энд Уитни» при финансовом участии 36 газовых компаний США, Канады и Японии ведет работы по программе [1.8] ТАРЖЕТ (начальные буквы слов, означающих в переводе «Объединение для ускорения исследований по преобразованию энергии газа»).

Разработана стационарная ЭУ мощностью 12,5 кВт, состоящая из реактора паровой конверсии природного газа, водородно-воздушного ЭХГ с фосфорнокислым электролитом и инвертора. Рабочая температура ЭХГ 120—130°C, давление газов близко к атмосферному, КПД ЭУ — около 35%.

Установка предназначена для энергоснабжения небольших промышленных предприятий, складов, сельскохозяйственных ферм и других потребителей, для которых подвод энергии от электрических сетей невозможен или невыгоден.

Согласно расчетам применение в условиях США таких установок будет экономически оправдано при начальной стоимости 150—250 долл. за 1 кВт и ресурсе более 5 лет.

В последние годы 63 такие ЭУ проходили длительные испытания в различных пунктах США, Канады и Японии.

Общая сумма ассигнований на программу ТАРЖЕТ — около 60 млн. долл., более 30 млн. долл. уже израсходовано.

В 1971 г. было положено начало новой программе под шифром FCG-1, которая выполняется фирмой «Юнайтед технолоджиз» при поддержке «Эдисон электрик институт» и десяти электроэнергетических компаний. Цель программы — создание электростанции мощностью 26 МВт. При этом используется та же схема, что и в программе ТАРЖЕТ: получение водорода путем паровой конверсии углеводородного топлива, использование этого газа в ЭХГ с фосфорнокислым электролитом, преобразование генерируемого постоянного тока в переменный. Ожидаемый КПД установки — 38—41% в диапазоне нагрузок 50—100%. Для установки разработан модуль мощностью 16 кВт, начало поставки оборудования было намечено на 1978 г. Стоимость 1 кВт к 1980 г. намечалось довести до 150—200 долл., ресурс — до 40 000 ч. В настоящее время строится опытно-демонстрационная ЭУ мощностью 1000 кВт.

Вторая программа, выполняемая «Юнайтед технолоджиз» и «Эдисон электрик институт», RP-114 посвящена анализу перспективных направлений в разработке высокотемпературного ЭХГ с расплавленным электролитом без применения дорогих катализаторов. На макетах достигнут ресурс 4000 ч, который к 1985 г. планируется увеличить до 40 000 ч при удельной стоимости ЭХГ 210 долл. на 1 кВт.

Установки типа упомянутой (мощностью 26 МВт) могут использоваться как базовые электростанции в местах, куда затруднена прокладка линий электропередачи. Они также могут служить для покрытия пиковых нагрузок и в качестве резервных.

Анализ применительно к энергоснабжению города на 110 тыс. жителей показал, что подобная ЭУ при наличии теплофикации может иметь высокий общий КПД.

При осуществлении дальнего трубопроводного транспорта водорода и сети его распределения может быть наиболее широко реализован принцип децентрализованного производства электроэнергии вблизи от мест ее потребления.

Приведенные данные заставляют всерьез считаться с возможностью применения ЭХГ уже в ближайшие десятилетия.

1.3.5. Прочие типы и области применения ЭХГ

Большой практический интерес представляли бы ЭХГ с непосредственным электрохимическим окислением углеводородных топлив. Однако многочисленные попытки создания таких ЭХГ даже при использовании простых углеводородов (например, пропана) до настоящего времени не дали положительного результата.

Значительно успешней были работы по ЭХГ на гидразине и метаноле. Имеется ряд сообщений о разработках ЭХГ в фирмах США, Великобритании, ФРГ, Японии и др. применительно к маломощным стационарным ЭУ для маяков, бакенов, ретрансляторов и т. д.

Применение метанола и гидразина для ЭХГ указанного назначения облегчается растворимостью этих топлив в водных электролитах, что позволяет существенно упростить конструкцию ЭУ.

Гидразин представляет интерес также для подводных объектов. В этой связи следует упомянуть работы французской фирмы «Аль-

стом» по ЭХГ с непосредственным окислением гидразина перекисью водорода. Важно, что такой ЭХГ может размещаться вне прочного корпуса подводного аппарата.

Широкое использование гидразина и метанола ограничивается их токсичностью, а в случае гидразина — также его высокой стоимостью. Тем не менее ведутся работы по маломощным (50—100 Вт и более) гидразино-воздушным ЭХГ военного назначения.

Маломощные переносные ЭУ разрабатываются также на базе водородно-воздушных ЭХГ. При этом, как и в случае передвижных энергоустановок, одной из трудных задач является снабжение водородом. При малых абсолютных расходах могут применяться системы с хранением водорода в форме его твердых соединений (например, гидридов металлов), а также баллонные системы. Заполнение баллонов возможно на укрупненных передвижных ЭУ для выработки и компримирования водорода.

Особую категорию составляют ЭХГ высокой удельной мощности, для которых анодным реагентом являются щелочные металлы (литий, натрий), а окислителем — галогены (преимущественно хлор). Электролитом для них служат расплавы хлоридов при 500—600°C. Согласно литературным данным рабочее напряжение такого ТЭ равно 2,5—3 В при плотности тока примерно 1 А/см² (плотность мощности до 3 Вт/см²) [1.9].

Ввиду интенсивности коррозионных процессов в подобных ТЭ они могут рассчитываться только на короткое время действия, например применяться для питания некоторых видов аппаратуры космических объектов.

Сведений о практическом применении ЭХГ данного типа пока нет. Следует отметить, что серьезную конкуренцию им могут составить упомянутые выше водородно-кислородные ЭХГ высоких параметров (фирма «Юнайтед технолоджиз»).

1.4. ВОЗМОЖНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭХГ И НЕКОТОРЫЕ ОЦЕНКИ ПЕРСПЕКТИВ

Анализ отечественных и зарубежных разработок позволяет сделать некоторые прогнозные оценки о возможных областях использования ЭХГ.

1.4.1. Области применения

А. Нестационарная энергетика

1. Энергетика космических кораблей и аппаратов. Энергетика авиации. Опыт отечественных разработок и работ фирм США по программам «Аполлон», «Джемини», «Скайлаб» и др. подтвердил оптимальную область применения ЭХГ для этих задач (мощность до десятков киловатт, время работы до нескольких тысяч часов); ЭХГ имеют существенные преимущества, начиная с времени работы десятки часов. Для задач авиационной техники и близкой к ним (например, энергетики

дирижаблей) важную роль имеет высота полетов, определяющая наличие кислорода воздуха. Особенно перспективны варианты ЭХГ, в которых концентрация воздуха достаточна для их нормального функционирования.

2. Привод автомобиля. В многочисленных работах дискутируется минимальная и максимальная необходимые мощности, «качество» мощности и динамика, связь ЭХГ с электроприводом и т. д. Например, в докладе доктора Хамлина из фирмы «Дженерал электрик» (дискуссия в Москве, ноябрь 1971 г.) приводятся результаты анализа (по материалам США), по которым минимальная необходимая мощность для различных вариантов автомобиля оценивается примерно в 6 кВт, а максимальная в 300 кВт.

Привод для массовых транспортных средств (автобус, способный совершать городские и загородные рейсы) согласно оценкам должен иметь мощность в пределах 40—740 кВт.

3. Энергетика морских кораблей и аппаратов погружения. Диапазон мощностей в этой области чрезвычайно широк. Это могут быть корабли для дальних морских перевозок (мощность до 75 000 кВт) и внутренних линий (паромы, танкеры, баржи и т. д. мощностью 1,5—150 кВт). Аппараты погружения, в том числе батискафы и глубоководные мелкие лодки, работающие от электропривода, получают все большее распространение и требуют мощности порядка десятков и сотен киловатт.

4. Электропривод вспомогательных машин — каров, погрузчиков, тракторов и др., минимальная мощность 2 кВт (кары), максимальная 50 кВт (тракторы).

5. Электрообеспечение транспортных средств. Обычно рассматривается электрообеспечение (исполнительные двигатели, освещение, радио и т. д.) только для малой энергетики, поскольку корабли требуют для этих задач больших мощностей (много тысяч киловатт). Характерно, что, несмотря на имеющиеся возможности электрообеспечения путем соединения генераторов с двигателем внутреннего сгорания, проблема создания независимого (в том числе аварийного) источника актуальна. Это объясняется условиями обеспечения безопасности движения. Мощность такого источника составляет 0,5—2 кВт.

6. Переносные устройства (радио, телевидение, электроприборы). Диапазон их мощности оценивается в 1—

1000 Вт. Особый интерес представляет энергетика спецобъектов, требующих бесшумности и бесследности.

Б. Стационарная энергетика

7. Аварийные системы. Имеется множество ответственных объектов, требующих аварийного (в течение не более десятков секунд) включения мощности. Последняя может меняться от сотен ватт до сотен киловатт (крупные институты, больницы и т. д.).

8. Малая энергетика (буи, зонды, аппаратура аэродромов). Основное требование — малые габариты при высокой надежности. Мощность изменяется от единиц ватт (зонды) до сотен киловатт (подводные станции).

9. Энергетика стартовых комплексов и аналогичных систем, требующих высокой надежности.

Этим перечислением не исчерпывается, конечно, разнообразие объектов, требующих источников энергии. Однако приведенная систематизация представляется достаточно полной.

Генераторы энергии, используемые в настоящее время:

Генератор энергии	Диапазон мощности, кВт	Ожидаемая мощность, кВт
Двигатели внутреннего сгорания:		
а) цикл Отто:		
нестационарные	0,700—800	—
стационарные	До 10 000	—
б) цикл Дизеля	1—23 000	40 000
Двигатели Стирлинга	0,15	3000
Паровые турбины	$(5 \div 1200) \cdot 10^3$	$3000 \cdot 10^3$
Паровые поршневые машины	40—750	—
Аккумуляторы	0,001—200	300
Первичные химические батареи	0,001—0,01	—
Электрохимические генераторы	До 50	До 1000
Радиоизотопные источники	0,1—1	10
Фотоэлектрические батареи	5—20	50

Первичные химические батареи могут быть использованы лишь для областей применения 6 и 8. Из-за высоких необходимых поверхностей (10 м²/кВт) применение солнечных батарей также ограничено этими же задачами. Изотопные источники из-за больших масс (100—150 кг/кВт с защитой), высокой стоимости и малой возможности производства могут быть использованы лишь для задач с мощностью до десятков и сотен ватт (задача 8).

Рассмотрим теперь применимость других ЭУ.

а) Энергетика космических кораблей и аппаратов. Могут использоваться фотоэлектрические батареи, химические батареи, ТЭ, а также ЭУ на базе двигателей Стирлинга и турбоагрегатов. Фотоэлектрические батареи в сочетании с химическими нашли уже широкое применение, однако их диапазон мощностей пока еще ограничен несколькими десятками киловатт.

б) Привод индивидуального автомобиля. Могут рассматриваться первичные батареи, паровые поршневые машины, турбины (газовые), двигатели Стирлинга, дизели, двигатели Отто и ТЭ. Из большого числа модификаций ЭХГ непригодны высокотемпературные ЭХГ с твердым или расплавленным электролитом, а также с электродами Бэкона: они требуют большого времени подготовки (разогрева). По этой же причине не годятся вторичные высокотемпературные батареи типа Na—S или Li—Cl, для которых также опасны эксплуатационные условия в аварийных ситуациях.

в) Привод массовых транспортных средств. Выбор тот же, что и по п. «б». Однако для постоянно находящихся в эксплуатации установок время подогрева высокотемпературных ТЭ и аккумуляторов не существенно. Для мощного шинного транспорта, у которого опасность аварии меньшая, могут найти применение также аккумуляторы с жидкими щелочными металлами.

г) Энергетика кораблей. Для мощных кораблей дальних перевозок ЭХГ (во всяком случае до 1985 г.) вряд ли могут быть использованы, большинство кораблей имеет мощность в пределах 15 000—50 000 кВт.

Для кораблей внутренних линий используются в основном дизельные двигатели. В диапазоне до 750 кВт ЭХГ могут конкурировать с ними. Аккумуляторы непригодны из-за большой массы: для кораблей ЭУ мощностью 750 кВт масса свинцовых аккумуляторов составит 750 т. В качестве альтернативы могут рассматриваться, таким образом, двигатели Стирлинга, Отто, дизели и ЭХГ.

Для спортивных и прогулочных кораблей возможно использование тех же устройств, что и для кораблей внутренних линий, за исключением высокотемпературных ЭХГ из-за большого времени разогрева. Для малых мощностей (до 2,5 кВт) и малых времен работы уже сейчас используются аккумуляторы, так что между ними и ЭХГ возможна конкуренция.

д) Электропривод вспомогательных машин. Здесь давно уже дизели и двигатели Отто вытеснили паровые машины. Турбины из-за высокой стоимости и больших расходов топлива при малых нагрузках неприменимы. Напротив, перспективны вторичные батареи, например свинцовые аккумуляторы. Таким образом, остаются: вторичные батареи, двигатели Стирлинга, Отто, дизели, а также ЭХГ. Из-за практически постоянных в течение дня условий эксплуатации возможно применение высокотемпературных ЭХГ.

е) Электрообеспечение транспортных средств. Перспективны аккумуляторы и ЭХГ, однако до настоящего времени применяются традиционные источники энергии (в первую очередь аккумуляторы).

ж) Переносные устройства. Исключаются из-за требуемых малых мощностей паровые поршневые машины, дизели и турбины. Широко применимы первичные батареи и аккумуляторы для наименьших мощностей (например, радио), двигатели Отто (в основном двухтактные) и вторичные батареи для максимальных мощностей (бытовая техника). В дальнейшем следует рассматривать для этих задач солнечные батареи, ЭХГ и двигатели Стирлинга.

з) Аварийные системы и стартовые комплексы. Условие быстрой заводимости не может быть осуществлено в паровых машинах и турбинах. Двигатели Стирлинга, Отто и дизели, а также аккумуляторы (они должны регулярно подзаряжаться) пригодны для этой задачи. Среди ЭХГ наиболее приспособлены системы с разбавленным в электролите топливом. Мощность ЭХГ растет во времени после включения, так как повышается температура и растет скорость реакции на электродах. Рабочая температура в благоприятных условиях достигается в течение нескольких минут, поэтому для аварийных систем с ЭХГ должно предусматриваться достижение требуемой мощности уже при начальной температуре.

и) Малая энергетика. Из всех видов источников исключаются только паровые машины из-за больших габаритов. Все другие виды уже сегодня находят применение. Особенно перспективны для длительных режимов работы ЭХГ с твердым электролитом (из-за малых габаритов).

к) Стационарные установки. До 1000 кВт низко- и среднетемпературные ЭХГ (в перспективе с 1985 г.) могут конкурировать с паровыми машинами, турбинами, двигателями Стирлинга, Отто, Дизеля и аккумуляторами. Последние наиболее перспективны при их использовании в качестве энергоемкостей для покрытия пиковых нагрузок.

1.4.2. Суммарная оценка ЭУ

Оценка производится через суммарный критерий

$$T = \sum_i g_i T_i, \quad (1.1)$$

где g_i — «вес оценки»; T_i — отдельные критерии оценки. Методика оценки «веса» может быть различной, но наилучшие результаты получены при оценке относительных (по отношению к лучшему виду ЭУ по этой группе, принятому за единицу) характеристик.

Число критериев T может быть различным, но уже сейчас их можно назвать по крайней мере семь: удельная мощность (кВт/кг), удельная энергия (кВт·ч/кг); суммарный КПД; объемная мощность (кВт/л); условия подготовки (величина, обратная времени, определяющая частоту остановок); ресурс; условия эксплуатации.

Эксплуатационная безопасность, утилизация отходов могут быть оценены критерием

$$u = \sum_i u_i^p, \quad (1.2)$$

где критерий u_1 связан с уходящими газами, u_2 — с шумом, u_3 — с безопасностью эксплуатации, u_4 — с утилизацией отходов.

Поскольку влияние каждого из критериев u_i неодинаково, например уходящие газы могут быть смертельными, в оценку вводится экспоненциальная зависимость u^p . При оценке u_1 учитывается содержание CO , свинца, углеводородов. При оценке шумов u_2 за единицу принято значение 70 дБ (шум в центре большого города). При этом дизель 73 кВт (100 л. с.) имеет $u_2 = 0,1 \div 0,55$; дизель 1830 кВт (2500 л. с.) $u_2 = 0,7 \div 1,0$; двигатель Стирлинга $u_2 = 0,55 \div 0,75$; радиоизотопы, аккумуляторы, ЭХГ $u_2 = 1$. Значение u_3 лежит в пределах 0,6—1,0. Даже для ЭХГ с использованием в качестве топлива бензина или водорода u_3 достаточно велико (примерно

0,8—1,0). Утилизация отходов — чрезвычайно важный фактор оценки. Так, для дизелей мощностью 73 кВт (100 л. с.) расход обтирочных материалов составляет 6,8—9,5 кг/(кВт·ч) [5—7 г/л (л. с·ч)], для паровых турбин 500 кВт — 0,03 кг/(кВт·ч). Необходимо учесть слив использованного масла (около 10 л в год на машину, что только в 1966 г. составило в ФРГ 100 000 т). В ЭХГ со щелочным электролитом и при работе на воздухе необходимо учесть слив карбонизованных остатков (оценка до 600 л в год на машину). В этом смысле ЭХГ с кислым электролитом более благоприятны. Значение u_4 для ЭХГ оценивается в 0,6—1,0.

Общий анализ показывает, что по критерию u оптимальный ряд источников следующий: ЭХГ, двигатели Стирлинга, дизели.

Вопрос о стоимости ЭУ не менее важен, чем его технические характеристики, кроме специальных областей техники, где стоимость не играет существенной роли. Так, для ТЭ космического назначения она колеблется в пределах $(30\text{—}100) \cdot 10^3$ долл./кВт [1.10]. На Земле имеется еще ряд областей техники, где электрическая энергия необходима в малом количестве и вопросы стоимости несущественны, однако ресурс и надежность для таких устройств первостепенны (освещение буев, питание специальной телевизионной аппаратуры, переносные приемники и т. д.). Для передатчика самолета, например, ЭУ, состоящая из Ni—Cd-аккумулятора и ТЭ, должна стоить 200 марок ФРГ за 1 кВт.

За последние годы становится все актуальнее, в том числе и для энергетики, проблема эффективного использования сырья и материалов, снижения их доли в стоимости конечного продукта. Одно из перспективных направлений автономной энергетики связано с разработкой и созданием ЭХГ.

Как уже отмечалось, преимуществом ЭХГ является возможность использования в нем реагентов (топливо и окислитель) не из дефицитных материалов — металлов или их соединений, как в химических источниках тока, а из газов или жидкостей (водород, кислород, метанол, аммиак и т. д.). Металл здесь используется лишь в качестве конструктивных элементов и токоъемников, что и предопределяет низкую металлоемкость конструкций. Так, водородно-воздушные ЭХГ имеют удельную металлоемкость, в 100 раз меньшую по сравнению с

гальваническими элементами, в десятки раз меньшую, чем у свинцовых и щелочных аккумуляторов. При этом расход металла может быть снижен до 1 г на 1 кВт·ч вырабатываемой энергии. Это существенно сказывается как на стоимости выпускаемых изделий, так, что в ряде случаев еще более существенно, и на экономии дефицитных материалов.

Подробнее вопрос о номенклатуре материалов, применяемых в ЭХГ, рассмотрен в гл. 9.

Стоимость затрат на производство ЭУ складывается из трех компонентов:

а) Капитальные вложения. В литературе имеется очень мало сведений об этих затратах для ЭХГ, поскольку нет их серийного выпуска. При этом в основу берется стоимость катализатора с учетом возможности его регенерации (тем самым в расчет включается лишь доля затрат на катализатор). Расчеты показали, что среднее значение затрат составляет около 480 000 марок ФРГ на 1 кВт, а к 1980 г. ожидалось снижение затрат до 12 000 марок ФРГ на 1 кВт [1.11]. Аналогичные значения имеются и в американских источниках ($10 \cdot 10^3$ — $20 \cdot 10^3$ долл./кВт).

В целом электрохимические источники (ЭХГ и аккумуляторы) стоят пока в 10—100 раз больше, чем двигатели внутреннего сгорания.

б) Основные эксплуатационные затраты. Они состоят из: заработной платы персонала; стоимости запасных частей; стоимости неизрасходованной непосредственно на производство энергии. Их очень трудно оценить, в литературе по ним мало сведений. Имеется указание, что для аккумуляторов эксплуатационные расходы вдвое меньше, чем эксплуатационные расходы для дизелей. Из-за отсутствия движущихся частей (за исключением в некоторых схемах электролитных насосов) можно предположить, что для ЭХГ эти расходы значительно ниже, чем для двигателей внутреннего сгорания.

в) Пропорциональные затраты. Основную часть этих затрат составляют стоимости топлива и окислителя (табл. 1.1). Для дизеля мощностью 100 кВт затраты на 1 кВт·ч составляют в среднем 5—8 коп., а для аккумуляторов (свинцовые батареи как самые недорогие) стоимость энергии составляет 15—20 коп/(кВт·ч). Несмотря на высокую стоимость, эти батареи для транспортных средств оказались весьма экономичными. Поэтому при-

Таблица 1.1. Стоимостные характеристики

Исходный реагент	Удельный расход реагентов, кг/(кВт·ч)		Удельная стоимость реагентов при $U = 0,9$ В, коп/(кВт·ч)
	при $U = 1,23$ В	при $U = 0,9$ В	
а) Топливо			
Водород (газ, баллоны ГОСТ 949-73, 15 МПа)	0,0303	0,0453	10,1
Водород (газ, баллоны СССР армированные, масса 3 кг на 1 м ³ газа)	0,0303	0,0453	10,1
Водород (газ, опытные баллоны США, масса 1,4 кг на 1 м ³ газа)	0,0303	0,0453	10,1
Метанол (бак, масса 0,2 кг на 1 кг топлива)	0,134	0,413	12,4 ¹ 5,5 ²
Бензин (бак, масса 0,2 кг на 1 кг топлива)	0,059	0,230	1,4
Аммиак (бак, масса 1 кг на 1 кг топлива)	0,143	0,386	3,9
б) Окислитель			
Кислород (газ, баллоны ГОСТ 949-73)	0,242	0,362	2,0
Кислород (газ, баллоны армированные, масса 3 кг на 1 м ³ газа)	0,242	0,362	2,0
Кислород (газ, опытные баллоны США, масса 1,4 кг на 1 м ³ газа)	0,242	0,362	2,0
Кислород жидкий (бак, масса 0,7 кг на 1 кг окислителя)	0,242	0,362	1,2

¹ Чистый.

² Технический.

нято, что ТЭ тогда конкурентоспособны, когда цена топлива лежит ниже определенного значения, например соизмеримого со стоимостью 1 кВт·ч от свинцовых аккумуляторов. Все ЭХГ, использующие кислород не из воздуха, в этом смысле не подлежат рассмотрению, так как при $U = 0,9$ В стоимость только кислорода составляет около 2 коп/(кВт·ч). Аналогично отпадают системы, где применяется водород, полученный не методом реформинга, так как стоимость чистого водорода достаточно велика (табл. 1.1). По этой же причине не рассматриваются гидразинные ЭХГ. Этот анализ базируется, конечно, на ценах сегодняшнего дня и при их изменении может быть значительно пересмотрен. При сравнении стоимости ЭХГ и других ЭУ необходимо учесть, что при рас-

четах большинства видов источников (двигателей внутреннего сгорания в первую очередь) за основу принимается максимальная мощность, в то время как для ЭХГ можно учитывать номинальную мощность, поскольку переход от нее к максимальной мощности допустим и не приводит к нарушениям в работе источников.

Суммарная стоимость 1 кВт·ч

$$S = F + \frac{K \left(\frac{1}{\tau} + p \right)}{zf} + \frac{k}{H\eta}, \quad (1.3)$$

где F — основные эксплуатационные расходы; K — капитальные вложения на 1 кВт максимальной мощности; τ — ресурс (годы); p — начисления; z — число часов работы в год; f — коэффициент нагрузки (отношение мощности, при которой работает источник, к максимальной, $0 \leq f \leq 1$); k — стоимость единицы топлива; H — удельная теплота сгорания топлива; η — КПД как функция коэффициента нагрузки. Зависимость КПД ЭХГ от нагрузки существенно отличается от аналогичной зависимости других источников. Для ЭХГ — это монотонно падающая кривая (см. рис. 1.4), причем, чем ближе к максимальной мощности, тем КПД ниже; для других источников он достигает максимума при максимальной мощности или вблизи нее, т. е. для двигателей внутреннего сгорания

$$d\eta/df \geq 0; \quad (1.4)$$

для ЭХГ

$$d\eta/df \leq 0. \quad (1.5)$$

Проанализируем производную стоимости S по коэффициенту нагрузки

$$\frac{dS}{df} = - \frac{K \left[\frac{1}{\tau} + p \right]}{zf^2} - \frac{860k}{H\eta^2} \frac{d\eta}{df}. \quad (1.6)$$

При $d\eta/df \geq 0$ стоимость снижается с увеличением нагрузки источника, при $d\eta/df \leq 0$ второй член этого уравнения положительный, т. е. имеется экстремум. Если d^2S/df^2 — положительная величина, S имеет минимум. Таким образом, для ЭХГ имеется мощность, при которой стоимость 1 кВт·ч минимальна. Это еще раз подчеркивает оптимальную область ЭХГ: там, где необходима работа на номинальной мощности и периодически на максимальной.

Двигатель внутреннего сгорания, предназначенный для этих задач, должен создаваться на максимальную или близкую к ней мощность, при которой и достигается оптимум стоимости. При нормальной эксплуатации он не работает в области оптимальных затрат.

Рассмотрим теперь несколько примеров оценки ЭУ по суммарному критерию T [формула (1.1)].

а) Наземный транспорт. Наилучшие значения T , ожидаемые к 1985 г., имеет ЭХГ (0,76). Двигатели Отто — наиболее распространенные в настоящее время источники — имеют $T=0,68$. При этом принято, что низкое значение T для двигателей Отто получается из-за большого времени подготовки ($T_{\text{подг}} \approx 0,1$) и отсутствия необходимости использовать высокие удельные мощности вследствие ограниченной скорости движения в пределах города.

Аккумуляторы имеют малое значение T для машин дальнего радиуса поездок (скорость 130 км/ч, масса более 1,5 т, требуемая удельная мощность 0,2 кВт/кг) и могут быть использованы для городского автомобиля (скорость 60 км/ч, ограниченная условиями движения в городе, масса менее 900 кг, удельная мощность 0,1 кВт/кг).

Для городского автобуса (масса 16 т, скорость 60 км/ч, пробег 130—150 км, удельная мощность 0,28 кВт/кг, удельная энергия 0,38 кВт·ч/кг) низшее значение T имеет дизель (шум, загрязнение, большое время подготовки), наивысшее — ЭХГ, двигатель Стирлинга и паровые машины.

б) Корабли. По-прежнему наилучшие значения T ожидаются у дизелей (более 100 кВт) и двигателя Отто (более 50 кВт), а ЭХГ могут найти применение для морских объектов, требующих бесшумной эксплуатации и ресурс в сотни и тысячи часов.

в) Малая энергетика. Основные требования — малое время безостановочной эксплуатации («вес» 50%), малые собственные масса («вес» 30%) и объем («вес» 15%), высокий КПД («вес» 5%) источника.

В качестве единицы непрерывной работы может быть принято примерно 2 года. Анализ показывает, что значение критерия T максимально у ЭХГ.

г) Стационарные установки малой мощности. Главные компоненты «веса» — время подготовки и ресурс (70%). Остальные 30% падают на объемную мощность,

КПД и условия обслуживания. Для ряда задач ЭХГ оказываются более перспективными, чем двигатели внутреннего сгорания. Однако необходимо увеличить ресурс их работы по крайней мере до нескольких лет.

ГЛАВА ВТОРАЯ

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ КИНЕТИКИ

Глава посвящена анализу некоторых процессов, происходящих в ТЭ и связанных непосредственно с генерированием электрической энергии.

Конечная цель этого анализа — получение вольт-амперной характеристики (ВАХ) $U=f(I)$ — основной, обобщающей зависимости, связывающей генерируемый ток I с разностью потенциалов (напряжением) на электродах U . Именно эта зависимость и определяет в конечном итоге эффективность работы ЭХГ, так как в ней заложены все ограничения, связанные с необратимыми потерями энергии.

Термодинамика (см. § 2.1) позволяет описать одну точку на кривой $U=f(I)$ — ЭДС E_0 , равную напряжению разомкнутой цепи ($I=0$). В остальных параграфах главы будет рассмотрена возможность описания процессов генерирования энергии ($I \neq 0$). Если E_0 можно достаточно точно рассчитать, пользуясь современными методами термодинамики, то, как это показано ниже, «неравновесная» зона кривой $U=f(I)$ может быть получена лишь качественно: кинетика генерации энергии связана с глубинными процессами, количественное описание которых затруднено.

2.1. ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ

В первом приближении ЭХГ может быть рассмотрен в сопоставлении с некоторой теплосиловой установкой. В отличие от обычной теплосиловой установки в ЭХГ реакции между топливом и окислителем локально разделены (т. е. протекают на разных электродах); в системе отсутствует стадия выделения и превращения тепловой энергии. С термодинамической точки зрения последнее обстоятельство позволяет рассматривать ЭХГ как одно-

температурную систему (обычная теплосиловая установка всегда, по крайней мере, двухтемпературная система).

Соответственно этому изменяется и роль окружающей среды, которая в зависимости от обстоятельств может быть как теплоприемником, так и источником теплоты (в обычной теплосиловой установке окружающая среда всегда теплоприемник). Последнее замечание означает, что при определенных условиях часть энергии окружающего пространства может быть преобразована в электрическую.

Термодинамика обратимых, т. е. равновесных процессов без самопроизвольных реакций, позволяет определить несколько важных для практики параметров ТЭ, в том числе КПД η и ЭДС E_0 . Для описания равновесного процесса мы представляем ТЭ в виде двух электродов, находящихся в контакте с электролитом и соединенных внешней цепью. Под напряжением такого ТЭ будем понимать разность потенциалов между конечными металлами, причем металлы эти должны быть одинаковы. Потенциал отдельного электрода может быть определен также по отношению к некоторому другому, названному электродом сравнения (за такой обычно принимают водородный электрод). Величина $\Delta\phi = \phi_1 - \phi_2 = U$ и будет являться рабочим напряжением ТЭ.

Чрезвычайно важным является то обстоятельство, что хотя отдельные потенциалы ϕ , называемые внутренними потенциалами или потенциалами Гальвани, мы измерять не можем (ϕ — потенциал внутри фазы, отнесенный к бесконечно удаленной точке в незаряженном вакууме, и при переходе через границу фаз необходимо учесть неизвестную работу по перемещению заряда), но разность $\Delta\phi$ поддается измерению. Равновесное состояние, характеризующее $\Delta\phi = E_0$, не является статическим: даже при суммарном токе, равном нулю, происходит реакция на электроде, причем через границу осуществляется обмен носителями. Образующийся «равновесный» ток назван током обмена I_0 . Физически он характеризует скорость установления потенциала электрода и его чувствительность к нарушению равновесия. Нашей дальнейшей целью будет определение значения ЭДС.

Введем несколько термодинамических параметров, характеризующих поведение равновесного ТЭ [2.1, 2.2]. Во-первых, отметим, что ТЭ работает в изобарно-изотер-

мическом режиме. Это означает, что в нем давление и температура процесса — постоянные величины, $p = \text{const}$, $T = \text{const}$.

Термодинамика позволяет описать такие процессы (с двумя постоянными параметрами системы) некоторыми так называемыми характеристическими функциями Φ . Основное достоинство этих функций — возможность расчета их изменения $\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_2$ вне зависимости от «пути» процесса (математически это означает существование полного дифференциала $d\Phi$). Таким образом, зная Φ_1 и Φ_2 в начале и конце процесса, можно вычислить $\Delta\Phi$ при любом характере изменения этого параметра. Для изобарно-изотермического процесса $\Delta\Phi = \Delta G$, где G — функция Гиббса или свободная энтальпия. Можно показать, что максимальная полезная работа L в системах с двумя постоянными параметрами равна изменению характеристической функции. Таким образом, для изобарно-изотермической системы

$$\Delta G = -L.$$

Функция Гиббса связана с энтальпией H , температурой T и энтропией S :

$$G = H - TS.$$

Отсюда (при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (2.1)$$

ΔH — называют тепловым эффектом реакции Q_T . Величину ΔS можно определить как

$$\Delta S = \left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right]_p.$$

Тогда

$$\Delta G = \Delta Q - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -L. \quad (2.2)$$

Величина ΔG связана с ЭДС E_0 простым соотношением (одна из форм закона Фарадея)

$$\Delta G = -nFE_0, \quad (2.3)$$

где n — число электронов на реагирующую молекулу или ион; F — число Фарадея (96 500 Кл/г).

Тогда

$$E_0 = \frac{Q_T}{nF} + T \left(\frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_p. \quad (2.4)$$

Второй член правой части равен теплоте, поглощаемой (выделяемой) при работе ТЭ (эта величина отнюдь не равна Q_T). В зависимости от знака $(\partial E_0 / \partial T)_p$, т. е. от характера реакции, возможны три вида ТЭ:

а) работающая с выделением теплоты во внешнюю среду $\Delta S > 0$, $E_0 > Q_T / nF$;

б) без выделения или поглощения теплоты (адиабатический режим) $\Delta S = 0$, $E_0 = Q_T / nF$;

в) с поглощением теплоты из внешней среды $\Delta S < 0$, $E_0 < Q_T / nF$.

2.2. РАСЧЕТ КПД И ЭДС

Идеальный термический КПД ТЭ есть отношение максимальной полезной работы к тепловому эффекту реакции:

$$\eta_t = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-nFE_0}{\Delta H}. \quad (2.5)$$

После подстановки выражения (2.1) имеем

$$\eta_t = 1 - \frac{T \Delta S}{\Delta H}. \quad (2.6)$$

Рассмотрев три случая взаимодействия ТЭ с окружающей средой (выделение теплоты и ее поглощение, а также адиабатический режим), получим три возможных значения идеального КПД: $\eta_t < 1$; $\eta_t = 1$; $\eta_t > 1$.

Как и для случая E_0 , КПД определяется величиной $T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$.

Физически значение КПД больше единицы означает использование для получения работы не только химической энергии реагентов, но и энергии окружающей среды.

Истинный КПД ТЭ зависит от ряда факторов и может быть представлен в виде

$$\eta = \eta_t \eta_I \eta_U, \quad (2.7)$$

где η_t — КПД по току, который отражает соответствие закону Фарадея данной реакции (неполное использование реагентов). Этот КПД равен отношению фактически полученного электричества к теоретически возможному:

$$\eta_I = (nF)_{\text{факт}} / nF;$$

η_U — КПД по напряжению, который связан с необратимыми потерями в ТЭ (см. ниже) и отражает отличие

неравновесного процесса от равновесного: $\eta U = U/E_0$, где U — напряжение на ТЭ.

Предположим, что активные вещества — идеальные газы с постоянной теплоемкостью (учет отклонения от идеальности и переменности теплоемкостей не представляет принципиальных трудностей) [2.3]. Тогда, учитывая, что $H_{\mu} = H_{\mu_0} + c_{p\mu} T$, а давление и температура постоянны, имеем

$$Q_p = -(\sum v_i H_{\mu_{i0}} + T \sum v_i c_{p\mu_i}); \quad v_1 - v_2 = -\sum v_i; \quad V_{\mu_i} = -\sum v_i R_{\mu_i} T / p,$$

где v_i — стехиометрические коэффициенты, входящие в уравнение химической реакции между активными веществами $\sum v_i B_i = 0$.

Обозначим

$$-\sum v_i H_{\mu_{i0}} / \rho = a; \quad -\sum v_i c_{p\mu_i} / \rho = b_i; \\ -\sum v_i / \rho = A.$$

Тогда

$$Q_p / \rho = a + bT; \quad \frac{V_1 - V_2}{\rho} = AR_{\mu} T / p.$$

Подставив полученное значение Q_p / ρ в уравнение для ЭДС, получим

$$E_0 = a + bT + T \left(\frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_p.$$

В результате интегрирования по T (при $p = \text{const}$) получим

$$E_0 = a - bT \ln T + T f(p). \quad (2.8)$$

Произвольная функция давления $f(p)$, появившаяся при интегрировании по T , определяется на основании

$$\rho \left(\frac{\partial E_0}{\partial p} \right)_T = V_1 - V_2; \quad T \frac{df}{dp} = AR_{\mu} T / p$$

и, следовательно, $f(p) = AR_{\mu} \ln p / p_0$.

Таким образом, ЭДС газового ТЭ равна

$$E_0 = \frac{1}{\rho} \sum v_i H_{\mu_{i0}} + \frac{1}{\rho} \sum v_i c_{p\mu_i} T \ln T - \frac{\sum v_i}{\rho} R_{\mu} T \ln p / p_0.$$

Из полученного выражения для E_0 видно, что с изменением температуры E_0 проходит через максимум;

температура T^* , при которой E_0 достигает максимума, определяется из условия

$$-b - b \ln T^* + AR_{\mu} \ln p' / p_0 = 0.$$

Максимальное значение E_0 будет равно $E_{\max} = a + bT^*$ или

$$E_{\max} = Q_p(T^*) / \rho. \quad (2.9)$$

Проанализируем теперь зависимость термического КПД ТЭ от температуры и давления

$$\eta_t = \frac{a - bT \ln T + AR_{\mu} T \ln p / p_0}{a + bT}. \quad (2.10)$$

Термический КПД элемента с изменением температуры проходит через максимум, достигаемый при температуре $T_{\max}$, который определяется условием

$$-2ab - b^2 T_{\max} - ab \ln T_{\max} + aAR_{\mu} \ln p / p_0 = 0.$$

Максимальное значение термического КПД

$$\eta_{t \max} = \frac{a^2 + 2abT_{\max} + b^2 T_{\max}^2}{a(a + bT_{\max})} = \frac{a + bT_{\max}}{a} = \frac{Q_p}{a\rho}. \quad (2.11)$$

Так как отношение b/a положительно, то максимальное значение термического КПД ТЭ всегда больше единицы. Так же как и E_0 , КПД ТЭ меняется в зависимости от давления монотонно (при $\sum v_i < 0$ увеличивается и при $\sum v_i > 0$ уменьшается).

Проведенный анализ относится к случаю работы ТЭ при температуре, равной температуре окружающей среды. Поскольку это условие, вообще говоря, необязательно, рассмотрим особенности работы ТЭ, обусловленные неравенством температур ТЭ T и окружающей среды T' .

Предположим вначале, что $T > T'$. Тогда для того, чтобы все процессы были обратимы, необходимо, чтобы между температурами T и T' действовала тепловая машина Карно, обеспечивающая обратимый перенос теплоты от ТЭ к окружающей среде (когда теплота выделяется в ТЭ) или от окружающей среды к ТЭ (в случае поглощения теплоты ТЭ).

Из условия обратимости процесса $\Delta S^* = 0$ имеем $S_2 - S_1 - Q_{1-2} / T' = 0$ и соответственно

$$\rho \left(\frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_p = \frac{Q_{1-2}^{\text{обп}}}{T'}. \quad (2.12)$$

При выводе формулы для термического КПД надо учесть работу тепловой машины, переносящей теплоту $Q_{1-2}^{обр}$ от окружающей среды к ТЭ или обратно. Эта работа равна $(T-T')T^{-1} (Q_{1-2}^{обр} T/T')$.

Таким образом, общая работа

$$L' = Q_p - T(S_1 - S_2) - Q_{1-2}^{обр} \frac{T - T'}{T'}$$

а термический КПД

$$\eta_t = 1 - \frac{T}{Q_p} (S_1 - S_2) - \frac{Q_{1-2}^{обр}}{Q_p} \frac{T - T'}{T'}$$

Заменяв $S_1 - S_2$ через $-Q_{1-2}^{обр}/T'$, получим

$$\eta_t = 1 + \frac{Q_{1-2}^{обр}}{Q_p} \frac{T}{T'} - \frac{Q_{1-2}^{обр}}{Q_p} \frac{T - T'}{T'} = 1 + \frac{Q_{1-2}^{обр}}{Q_p}$$

где Q_{1-2} считается положительным, если теплота поступает от окружающей среды к ТЭ, и отрицательным, если теплота отдается ТЭ окружающей среде.

Используя (2.12), выражение для η_t можно представить также в следующем виде:

$$\eta_t = 1 + \frac{\rho}{Q_p} T' \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (2.13)$$

Полученные формулы для η_t относятся к тому случаю, когда все процессы как в самом ТЭ, так и при теплообмене с окружающей средой обратимы.

Если процессы необратимы, то полезная работа будет меньше на $T' \Delta S^*$, где $\Delta S^* = S_2 - S_1 - Q_{1-2}/T'$, и соответственно действительный КПД ТЭ

$$\eta = \eta_t \left[1 - \frac{T' (S_2 - S_1) - Q_{1-2}}{L'} \right]. \quad (2.14)$$

Заменяв L' на $\eta_t Q_p$, а $T' (S_2 - S_1)$ на $Q_{1-2}^{обр}$, получим также

$$\eta = \eta_t \left(1 - \frac{Q_{1-2}^{обр} - Q_{1-2}}{\eta_t Q_p} \right). \quad (2.15)$$

Выразив далее $Q_{1-2}^{обр}/Q_p$ через $\eta_t - 1$, получим окончательно $\eta = 1 + Q_{1-2}/Q_p$. Общая производимая работа

$$L = Q_p - T(S_1 - S_2) + Q_{1-2}^{обр} (T' - T)/T'. \quad (2.16)$$

Так как выражение для L' остается для $T < T'$ тем же самым, что и в случае $T > T'$, приведенные выше формулы для η_t и η имеют самое общее значение. Исследованием выражений для ЭДС и термического КПД исчерпываются результаты анализа равновесных процессов в ТЭ.

Результаты непосредственных расчетов ЭДС и КПД ТЭ, выполненных по приведенной методике для наиболее

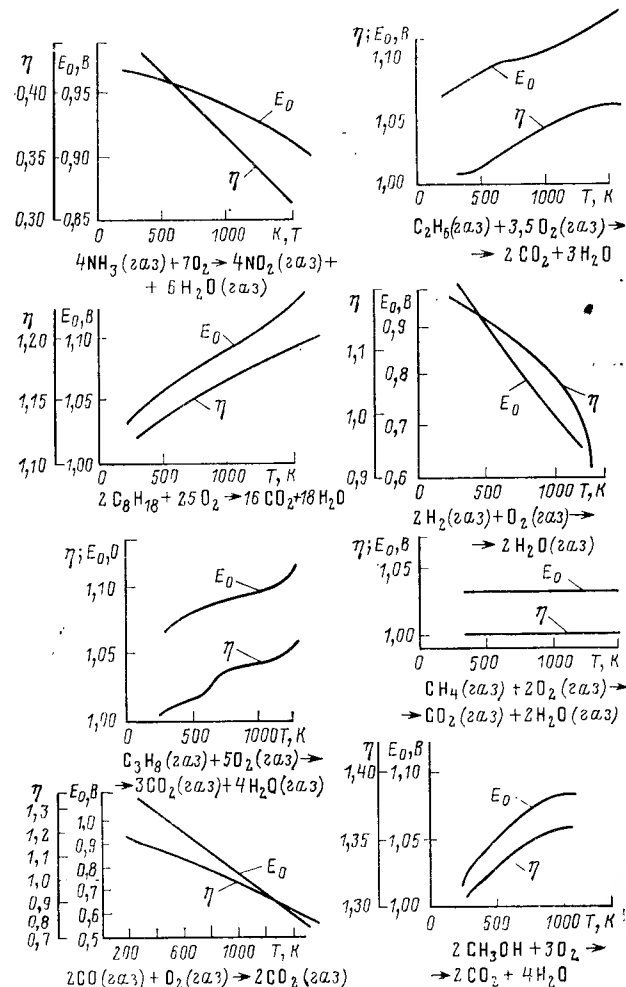


Рис. 2.1. Термодинамические характеристики типичных реакций.

лее интересных веществ, представлены на рис. 2.1. Анализ полученных соотношений, рассматриваемых в качестве каталога возможных реакций, позволяет в первом приближении оценить оптимальный температурный диапазон для выбранных исходных продуктов ТЭ.

2.3. КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ (ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД)

Как уже отмечалось, рассмотренное в § 2.1 равновесное состояние характеризуется лишь одной точкой на ВАХ ТЭ: $U=E_0$, $I=0$.

Для анализа неравновесного состояния ($I \neq 0$) необходимо рассмотреть процессы, происходящие в ТЭ в первую очередь на его электродах при нарушении равновесного состояния. Могут быть предложены два подхода. Первый из них феноменологический, основывающийся на возможности разбienia потерь из-за неравновесности (E_0-U) на отдельные составляющие, называемые поляризационными потерями η_i . Такая возможность обосновывается различным временем протекания отдельных процессов (временем релаксации). Так, процесс электронного обмена на границе электрод — электролит протекает при временах, на несколько порядков меньших, чем процесс подвода реагентов в зону реакции. Выделив наиболее «критическую» по времени стадию, можно состояние системы в данном диапазоне токов, температур, давлений характеризовать через один или несколько существенных процессов. В связи с отсутствием законченной теории важное значение имеют результаты экспериментов, проводимых в условиях, по возможности близких к реальным. За последние годы накоплен достаточно богатый экспериментальный материал, позволяющий в ряде случаев рассчитывать отдельные компоненты ВАХ [2.4].

Второй подход требует детального рассмотрения физики процессов, зачастую на атомарном и молекулярном уровне с привлечением аппарата квантовой механики (микроописание). Используются современные методы физики твердого тела, теории жидких и твердых электролитов и т. д. Как правило, результирующие характеристики типа вольт-амперной при таком подходе не могут быть получены, однако более глубокое понимание отдельных стадий суммарного процесса генерирования

электрической энергии оказывается чрезвычайно полезным.

Как уже отмечалось, при феноменологическом подходе определяются отдельные составляющие потерь, связанные с неравновесными процессами в ТЭ. Рассмотрим основные составляющие этих потерь.

Омическая поляризация $\eta_{ом}$. Обычно потери в металллических элементах ТЭ невелики и омическая поляризация связана в основном с удельной проводимостью электролита. Для водородно-кислородных ТЭ с жидким электролитом они малы, а в ТЭ с ионообменными мембранами могут быть значительными.

Активизационная поляризация η_a . Замедление реакции связывается с преодолением зарядами достаточно высоких энергетических барьеров (высокая энергия активации). Основные составляющие поляризации определяются процессами адсорбции реагентов на поверхности электрода, переносом электронов и поверхностными реакциями. Большое влияние на кинетику оказывает двойной слой, образующийся на границе электрод (металл) — электролит.

В результате возникновения разности потенциалов в этом слое (градиент до 10^6-10^7 В/см) процесс перехода заряда через границу может существенно изменяться.

Между поляризацией и током, связанным с активизационной составляющей, существует зависимость, которая с некоторыми упрощениями может быть представлена в виде

$$J = J_0 \exp \left[\frac{\alpha n F \eta_a}{RT} \right], \quad (2.17)$$

где J_0 — плотность тока обмена; n , F , T , R — соответственно число электронов на реагирующую молекулу, число Фарадея, температура и газовая постоянная; α — коэффициент переноса (перехода); η_a — поляризационная потеря напряжения (E_0-U).

Коэффициент переноса связан с квантово-механическими параметрами, однако в первом приближении он может быть рассмотрен как параметр, характеризующий КПД процесса, при котором энергия активации увеличивается или уменьшается в зависимости от потенциала электрода. При малых значениях поляризации η_a имеем $\alpha \approx 1$ и переход электрона осуществляется в без-

барьерном режиме, при высоких значениях η_a — наоборот, $\alpha \approx 0$ — безактивизационный переход. Для большинства металлов в зоне нормальных η_a можно считать $\alpha \approx 0,5$.

Накоплен богатый материал по подтверждению формулы (2.17), которую можно представить в виде

$$\eta_a = a + b \lg J.$$

Опыты, проведенные в широком диапазоне значений J (от 10^{-9} до 100 А/см^2), показали, что величина b , связанная с α , меняется мало ($0,11-0,12 \text{ В}$), зато a изменяется от 10^{-3} до 10^{-13} А/см^2 , что характеризует различное значение плотностей тока обмена для разных электродов [2.1].

Концентрационная поляризация выражается через концентрации реагентов на границе электрод — электролит C_i и в объеме C_0 :

$$\eta_{\text{кон}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_i}{C_0}. \quad (2.18)$$

Для газообразных реагентов она может быть выражена через парциальные давления p_i и p_0 .

По составляющим поляризации строится суммарная ВАХ $U=f(J)$ или $\eta_{\text{сум}}=f(J)$.

Одна из основных трудностей технического процесса при создании ТЭ с газодиффузионными электродами связана с разумным и воспроизводимым построением пористой структуры. Выше были получены соотношения для гладкого электрода.

Нетрудно показать, что токи, генерируемые на гладких электродах, весьма невелики. Путь их увеличения — развитие зоны генерирования путем создания пористой структуры. В технике исследуются электроды с коэффициентом развития поверхности ($F_{\text{ист}}/F_{\text{вид}}$ — отношение истинной к видимой поверхности) более 10 000, с удельной поверхностью до $100 \text{ м}^2/\text{г}$ вещества электрода. Такая структура должна удовлетворять ряду функциональных требований, предъявляемых к электроду: в первую очередь кроме генерирования тока необходимо надежно разделить газовую и жидкую фазы. За последние годы широкое распространение получили двух- и многослойные электроды (их суммарная толщина составляет сотни микрон) с распределением функций между отдельными слоями: один слой выполняет «разделяющую» функцию (запорный), другой — генерирующую (актив-

ный). Внутри поры электролит вытягивается, образуя тонкую пленку. Такие пленки несмотря на большую протяженность (до сантиметров) при малой толщине (микронметры) сохраняют устойчивость. Современная теория объясняет эту устойчивость динамическими процессами циркуляции по толщине слоя электролита, а также подпиткой последнего за счет конденсации паров. Реагент — газ, подводимый к пленке электролита, должен попасть на стенку электрода, где одновременно обеспечиваются генерирование электронов и их отвод из зоны генерирования (трехфазная граница газ — электролит — металл).

Возможны следующие механизмы подхода газа в зону реакции:

- 1) адсорбцией на металле вне зоны границы электролит — металл и последующей диффузией к трехфазной границе;
- 2) прохождением сквозь тонкий слой мениска электролита;
- 3) молекулярной диффузией сквозь толщу электролита.

Эксперименты показали, что наиболее эффективен второй механизм.

В заключение рассмотрим вопрос о правомочности переноса полученных соотношений по кинетике плоскостного гладкого электрода на пористый. Если реакция на плоскостном электроде происходит значительно быстрее, чем диффузия в порах, реагент в порах не работает и реакция будет идти только на внешней поверхности, т. е. могут быть использованы соотношения плоскостного электрода. Если же массоперенос не ограничивает процесс, соотношения для плоскостной кинетики следует модифицировать. Последнее соответствует большинству практических случаев. Существует множество примеров расчета кинетики в пористых структурах. Для иллюстрации приведем одно из соотношений, определяющих процесс в одиночной поре,

$$J = \sqrt{nFDAa_0J_0\sigma} \exp \frac{anF\eta}{RT}, \quad (2.19)$$

где A — сечение; σ — поверхность поры; D — коэффициент диффузии; a_0 — активность на входе в пору¹.

¹ Подробно процессы в пористых средах рассмотрены в гл. 3.

Пример расчета. Расчет ВАХ рассматривается на примере наиболее простого варианта ТЭ с ионнообменными мембранами (ИОМ).

Принципиально работа ТЭ с ИОМ аналогична работе ТЭ с жидким электролитом (подробно см. гл. 6). Основное отличие заключается в значительно меньшей протяженности трехфазной границы, определяемой поверхностью мембраны, непосредственно контактирующей с катализатором, а также в меньших значениях удельной электрической проводимости.

Термин «трехфазная граница» в случае ИОМ весьма условен, так как в этом случае электролит является квазитвердым, т. е. по существу граница является двухфазной. Однако этот термин правильно отражает физический смысл (т. е. мы имеем границу катализатор — электролит — газ).

Электропроводность ИОМ обеспечивается подвижностью катиона, которая меньше, чем подвижность в водном растворе, в силу наличия макромолекулярной решетки, которая тормозит его движение; что касается иона противоположного знака, то он не свободен, как в водном растворе.

Несмотря на то что ИОМ ведут себя как сильные электролиты, проводимость их по сравнению с проводимостью водных растворов той же концентрации меньше примерно в 10—20 раз.

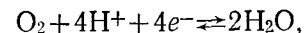
На обе поверхности ИОМ тем или иным способом нанесен мелкодисперсный катализатор, который можно назвать электродом.

При замыкании электрической цепи на нагрузку под действием разности потенциалов во внешней цепи происходит движение электронов, отбираемых при ионизации атомарного водорода. Одновременно наблюдается миграция протонов через мембрану, происходящая под действием электрического поля и разности концентраций. Сохранение концентрации на аноде поддерживается вновь образующимися протонами.

Ионизированный кислород и протоны ИОМ в зоне кагодной реакции, соединяясь, образуют воду.

В случае катионообменной мембраны вода образуется в зоне реакции на кислородной стороне. Для сохранения характеристик ТЭ, близких к оптимальным, необходимо производить удаление воды по мере ее образования. Это достигается, например, с помощью специаль-

ного гидрофобного катода, не допускающего накопления воды в зоне реакции. Мембрана рассматривается как устройство, обладающее внутренним омическим сопротивлением. Она выполняет две функции — обеспечивает: а) разделение газовых реагентов H_2 и O_2 и б) перенос ионов H^+ . Основная электрохимическая реакция записывается в виде



т. е. никакие промежуточные стадии не рассматриваются.

Задача ставится для одного кубика и окружающих его пор (рис. 2.2), а решение усредняется по поверхности мембраны. Электрохимическая реакция идет на поверхности мелких пор. При строгом подходе система уравнений, описывающая задачу, должна состоять из уравнений Лапласа, записанных для областей электролита и тела электрода, и условий сшива на границах областей. Однако при этом необходимо знание точной геометрической структуры пористой матрицы.

Поскольку последнее условие практически не выполняется, принято, что размеры жидких пор много меньше расстояния, на котором заметно меняется потенциал. При этом допущении всю среду можно рассматривать как квазиоднородную, т. е. положить, что в каждой физической точке электрода есть и металлическая матрица, и электролит. Между этими двумя совмещенными средами течет ток, значение плотности которого равно J , причем для одной среды (например, металла) он является источником, а для другой (электролита) — стоком. Схематически процесс изображен на рис. 2.2.

Согласно развиваемому подходу модель гомогенного электрода, имеющего в каждой малой области и металл, и жидкость, требует введения двух локальных потенциалов: потенциала металла и потенциала электролита. Обе среды описываются уравнением Пуассона, в правой части которого интенсивность источника определяется электрохимической активностью, которая в свою очередь зависит от концентрации реагентов в данной точке.

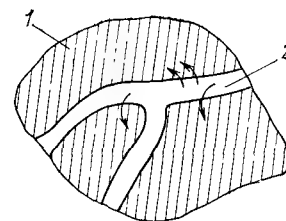


Рис. 2.2. Область пористого электрода.
1 — металл; 2 — электролит.

Составим систему уравнений, описывающих работу ТЭ с ИОМ, в рамках принятой модели. Рассматривая выделенную ячейку как металлическую среду, выпишем соответственно закон Ома и уравнение непрерывности:

$$\left. \begin{aligned} J_M &= -\sigma_M \text{grad } \varphi_M; \\ \text{div } J_M &= sJ, \end{aligned} \right\} \quad (2.20)$$

где J — плотность тока, генерируемая в результате реакции; s — удельная поверхность реакции ($s=f/V$; f и V — поверхность и объем зоны реакции).

Подсистему (2.20) можно переписать в другом виде

$$\nabla^2 \varphi_M = -sJ/\sigma_M.$$

Граничные условия для такой подсистемы

$$\varphi_M|_1 = \varphi_1; (\text{grad } \varphi_M)_n|_{0,2} = 0. \quad (2.21)$$

Аналогичное рассмотрение ячейки как электролита дает (уравнения бинарного электролита)

$$\left. \begin{aligned} J_a &= -D_H F \nabla C_H - v_H C_H \nabla \varphi_a; \\ 0 &= -D_a z F \nabla C_a + v_a C_a z \nabla \varphi_a; \text{div } J_a = -sJ, \end{aligned} \right\} \quad (2.22)$$

где индексы H и a относятся к водороду и к аниону соответственно.

Граничные условия

$$\left. \begin{aligned} (J_a)_n|_{1,2} &= 0; (\text{grad } C_H)_n|_{1,2} = 0; \\ \varphi_a|_0 &= \varphi_0; C_H|_0 = C_H^0. \end{aligned} \right\} \quad (2.23)$$

Условия электронейтральности $C_H = zC_a$.

Переписав второе уравнение из системы (2.22) с учетом условия электронейтральности, получим

$$\nabla \varphi_a = \frac{D_a F}{v_a} \frac{\nabla C_H}{C_H}. \quad (2.24)$$

Подставляя выражение (2.24) в уравнение (2.22) и совмещая его с (2.23) (здесь использовано соотношение Эйнштейна для коэффициента диффузии и подвижности $v = DF^2/RT$), получаем

$$2D_H F \Delta C_H = sJ.$$

Граничные условия

$$C_H|_0 = C_H^0; (\nabla C_H)_n|_{1,2} = 0. \quad (2.25)$$

Соотношения (2.24) и (2.25) составляют систему с граничными условиями

$$\left. \begin{aligned} 2D_H F \Delta C_H &= sJ; \\ \bar{C}_H|_0 &= 1; (\nabla \bar{C}_H)_n|_{1,2} = 0; \nabla \varphi_a = \frac{RT}{F} \frac{\nabla \bar{C}_H}{\bar{C}_H}; \\ \varphi_a|_0 &= \varphi_0; (\nabla \varphi_a)_n|_{1,2} = 0, \end{aligned} \right\} \quad (2.26)$$

где $\bar{C}_H = C_H/C_H^0$ — относительная концентрация водорода.

Связь потенциала металла и электролита устанавливается через электрохимическую активность электродной реакции

$$\left. \begin{aligned} J &= k_+ C_H C_{O_2} \exp \left[-\frac{\varphi_M - \varphi_a}{RT} \alpha F \right] - \\ &- k_- C_{H_2O} \exp \left[-\frac{\varphi_M - \varphi_a}{RT} (1 - \alpha) F \right], \end{aligned} \right\} \quad (2.27)$$

где α — так называемый коэффициент переноса (см. выше), который меняется от 0 до 1.

Вводя плотность тока обмена

$$J_0 = k_+ C_H C_{O_2} \exp \left[-\frac{\varphi_p}{RT} \alpha F \right] = -k_- \exp \left[\frac{\varphi_p}{RT} (1 - \alpha) F \right], \quad (2.28)$$

получаем

$$J = J_0 [\bar{C}_H \bar{C}_{O_2} e^{\alpha \eta} - e^{-(1-\alpha) \eta}],$$

где $\eta = (\varphi_p - \varphi_M + \varphi_0)F/RT$ и активность воды принята равной единице.

Диффузия молекулярного кислорода сквозь пленку воды на поверхности электрода описывается уравнением Фика

$$J_s = \frac{4FD_{O_2} C_{O_2}^0}{\delta} (1 - \bar{C}_s) = J_g (1 - \bar{C}_s); \quad \bar{C}_s = C_s/C_{O_2}^0, \quad (2.29)$$

где C_s и $\bar{C}_s$ — абсолютная и относительная концентрации кислорода на поверхности электрода под пленкой.

Перенос кислорода внутри пористого тела описывается уравнением

$$D_{O_2} \Delta \bar{C}_{O_2} = sJ/4F, \quad (2.30)$$

где $\bar{C}_{O_2} = C_{O_2}/C_{O_2}^0$ — относительная концентрация кислорода. Вольт-амперная характеристика имеет вид

$$U = RI - \eta_{\text{мембр}}, \quad (2.31)$$

где $\eta_{\text{мембр}}$ — поляризация мембраны.

Приняв $\eta_{\text{мембр}} = \beta I$, имеем

$$U = (R - \beta)I;$$

$$I = N \int_0^1 (J_s)_n dy dz = N \int_1^2 (J_m)_n dy dz$$

при $R \rightarrow \infty$ и $I \rightarrow 0$; $U \rightarrow \varphi_p = E_0$. Последнее требование необходимо, так как только при таком предельном переходе получается E_0 — ЭДС ТЭ.

Если произвести все возможные упрощения, то получим две группы уравнений, которые полностью определяют нашу задачу

$$\left. \begin{aligned} U &= (R - \beta)I; \\ I &= N \int_0^1 (J_s)_n dy dz = \int_1^2 (J_m)_n dy dz; \\ U &\rightarrow \varphi_p \text{ при } R \rightarrow \infty, \quad I \rightarrow 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.32)$$

$$\left. \begin{aligned} \nabla \varphi_m &= -sJ/\sigma_m; \quad \varphi_{m1} = \varphi_1; \quad (\nabla \varphi_m)_n|_{0,2} = 0; \\ \nabla \varphi_s &= \frac{RT}{F} \frac{\nabla \bar{C}_H}{\bar{C}_H}; \quad \varphi_s|_0 = \varphi_0; \quad (\nabla \varphi_s)_n|_{1,2} = 0, \\ \Delta \bar{C}_H &= sJ/2D_H F \bar{C}_H^0; \quad \bar{C}_H|_0 = 1; \quad (\nabla \bar{C}_H)_n|_{1,2} = 0, \\ \Delta \bar{C}_{O_2} &= -sJ/4FD_{O_2} \bar{C}_{O_2}^0; \quad (\nabla \bar{C}_{O_2})_n|_{1,2} = J_s; \quad (\nabla \bar{C}_{O_2})_n|_0 = 0, \\ J_s &= J_g(1 - \bar{C}_{O_2}); \quad J = J_0 [\bar{C}_H \bar{C}_{O_2} e^{\alpha \eta} - e^{-(1-\alpha)\eta}]. \end{aligned} \right\} \quad (2.33)$$

Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными подтверждает возможность качественного построения вольт-амперных кривых с использованием некоторых феноменологических коэффициентов, полученных в специальных опытах.

2.4. КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ [МИКРООПИСАНИЕ]

2.4.1. Электрокатализ

Фундаментальное место в микроописании процессов в ТЭ занимает катализ — одно из самых удивительных явлений природы. Прикладной характер монографии не

позволяет подробнее остановиться на многочисленных теориях катализа. Фрагментарно будут рассмотрены лишь некоторые аспекты теории, имеющие прямое касательство к проблеме ТЭ. Мы остановимся на классической теории так называемого электрокатализа, рассмотрим модель переноса заряда на границе электрод — электролит и роль материала электрода, а в заключение приведем основные положения электромагнитной теории катализа, позволяющей объяснить и предсказать некоторые наблюдаемые явления.

Ряд терминов и соотношений физики твердого тела, а также электродинамики сплошных сред (уравнения квантовой механики, уравнения Максвелла и т. д.) даются без выводов и ссылок в предположении, что читатель легко может при необходимости их найти в соответствующей обширной литературе.

В ТЭ реализуется в основном гетерогенный катализ. Многочисленные исследования процессов на ртутном электроде, очень удобном для теоретического анализа и исследования стадийности некоторых реакций химических превращений, не давали практического выхода к инженерным аспектам проблемы ТЭ, а также для химических производств, в которых использовались металлические и полупроводниковые электроды. Объектом изучения электрокатализа является кинетика перехода заряженных частиц (электронов или протонов) через поверхность раздела твердой и жидкой фаз. Скорость этого перехода характеризует вклад, вносимый в значение электрического тока генерации структурой поверхности. Если без катализатора скорость реакции — экспоненциальная функция отношения энергии активации к средней энергии теплового движения kT , то при наличии катализатора она меняется в зависимости от поля, вносимого катализатором. Тем самым можно влиять на скорость реакции (ток).

В дальнейшем было показано, что на скорость процессов влияют не только основные носители, но и другие компоненты, участвующие в реакции (ионы электролита, растворители и т. д.). Наличие электрического поля, вносимого катализатором, — основная особенность и объект исследования электрокатализа.

Электрокаталитические процессы в общем виде включают три стадии:

- 1) адсорбцию реагентов;

2) собственно перенос заряда через границу электрод — электролит;

3) десорбцию продуктов реакции.

Существенное влияние на протекание процессов оказывает ряд факторов, в том числе структура двойного слоя (прямое воздействие на стадию 2 и косвенно на 1 и 3), структура и морфология электрода (прямое влияние на стадии 1 и 3) и т. д.

Интерпретация адсорбции при электрокатализе отличается от классической, в первую очередь от адсорбции в газовой фазе, так как электрическое поле, вносимое катализатором, может коренным образом влиять на кинетику адсорбции и необходимо учитывать электрические свойства не только реагирующих веществ (реагенты, продукты реакции), но и растворителя, состав ионов, продукты разложения растворителя и т. д. Значения, полученные в классических адсорбционных измерениях, таким образом, не могут быть непосредственно использованы для расчетов электросорбционных явлений: необходимо учитывать сольватацию (гидратацию), частичную адсорбцию на поверхности молекул растворителя и

т. д., зависимость от температуры, концентрации реагирующих веществ. Показано, что для заряженных частиц свободная энергия — линейная функция, а для нейтральных — квадратичная функция электрических параметров. На границе раздела образуется двойной слой (рис. 2.3), заряды в котором разделены (диполи) [2.5]. Двойной слой возникает под действием электрических сил на межфазовой границе. Частицы, составляющие двой-

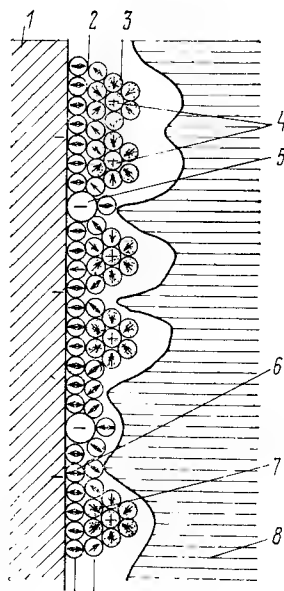


Рис. 2.3. Детализированная структура двойного электрического слоя (по Д. Бокрису).

1 — граница металла; 2 — слой Гельмгольца; 3 — слой Гуи; 4 — сольватированный катион; 5 — анионы специфической адсорбции; 6 — первый слой воды; 7 — второй слой воды; 8 — вода нормальной структуры.

ной слой, находятся под действием электростатических (кулоновских) сил (дальний порядок) и так называемых специфических, адсорбционных сил (ближний порядок взаимодействия). Условно двойной слой разбивают на две зоны — диффузную часть, где действуют только электродинамические силы, и плотную часть, в которой частицы подвержены также действию специфических сил. Ионы в диффузной части обычно гидратированы и удерживаются молекулами растворителя на расстоянии нескольких десятков долей нанометра. Общая толщина диффузного слоя зависит от концентрации и природы электролита, а также от заряда поверхности электрода и достигает нескольких десятков нанометров. Негидратированные ионы могут проникать в плотную часть слоя и под действием специфических сил вступать в контакт с поверхностью электрода (так называемая специфическая адсорбция).

Распределение потенциала в двойном слое условно принято считать линейным в плотной части и экспоненциальным в диффузной части слоя.

Мы остановимся подробнее на одной из основных проблем электрокаталитического процесса — переносе заряда через границу электрод — электролит.

Современный метод описания этого процесса использует принятое в квантовой механике одноэлектронное приближение. Это означает, что рассматривается поведение лишь одного заряда в поле сил, обусловленных другими частицами. Для коллективных моделей, более полно отражающих существо процесса, одноэлектронное приближение следует рассматривать лишь как первый шаг. Многообразие реальных явлений требует учета многочастичных эффектов, что пока еще в количественном плане для описания кинетики переноса в реальных системах не разработано.

2.4.2. Модели переноса заряда на границе электрод — электролит

В этом подпараграфе будет рассмотрена одна из важных проблем катализа — изучение причин переноса заряда через границу раздела сред: электрод (металл) — электролит.

Как уже отмечалось, процесс генерирования и переноса заряда через границу, включая преодоление энергетических барьеров, происходит во многих моделях ТЭ

при относительно низких температурах (например, в водород-кислородном ЭХГ 50—70°C), когда обычно рассматриваемые в физике твердого тела процессы эмиссии электронов нереальны.

Откуда же создается ситуация, обеспечивающая заряду возможность преодоления энергетического барьера через межфазовую границу? К сожалению, ответа, удовлетворяющего физической причинной схеме, пока получить не удается.

Возможные механизмы кинетики рассматриваются ниже.

Одна из первых феноменологических моделей была развита Хориучи и Поляни. Она позволяла объяснить

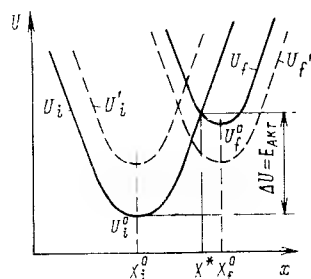


Рис. 2.4. Диаграмма — потенциальная энергия — координата реакции (двумерное рассмотрение).

ряд основных закономерностей кинетики: зависимость скорости реакции от потенциала и энергии адсорбции промежуточного продукта реакции. При этом подходе выделяют некоторую координату реакции X , от которой зависит энергия системы. В начальном состоянии энергия U_i^0 минимальна около некоторого значения X_i^0 , в конечном — минимальна, U_f^0 при X_f^0 . Поскольку X_i^0 , X_f^0 не совпадают, две потенциальные кривые $U=f(X)$ пе-

ресекаются в точке X^* — возникает барьер высотой $\Delta U = U^* - U_i^0$, который отождествляется с энергией активации (рис. 2.4). Сделанные предположения означают допущение чисто классической картины надбарьерного перехода системы из начального состояния в конечное. Повышение перенапряжения (сдвиг начальной кривой вверх — пунктирная кривая U'_i) или увеличение энергии адсорбции (пунктирная кривая U'_f) приводят соответственно к снижению энергии активации. Широкий круг важнейших закономерностей кинетики в этом приближении носит чисто феноменологический характер и не связан с тонким физическим смыслом X , т. е. с конкретным механизмом процесса. Современное развитие теории элементарного акта связывается с советскими работами (Р. Р. Догондзе и др.) [2.6]. Более глубокий анализ

как свойств полярной среды, так и характеристик ковалентной связи позволил подойти к созданию квантовой теории элементарного акта реакций с переносом заряда.

Эту теорию отличают две особенности. Во-первых, наряду с движением переносимой в ходе реакции частицы (электрон, протон) учитывается движение дипольных молекул растворителя. Энергия взаимодействия заряженной частицы с растворителем составляет несколько десятков килоджоулей на моль. Это означает, что энергия активации сильно зависит от поляризационного состояния растворителя. Характерной чертой является и то, что растворитель рассматривается как динамическая система, активно участвующая в ходе элементарного акта. Второй особенностью развиваемой теории является последовательное применение квантовомеханического описания для всех видов молекулярного движения, сопровождающих реакцию. Дело обстоит так, что тот или иной вид движения (степень свободы) существенно зависит от его количественных характеристик.

Так, если частота колебаний реагирующей степени свободы по соответствующей координате мала (энергия колебательного кванта $\hbar\omega \ll kT$), то степени свободы ведут себя «классическим» образом, т. е. переход по этой координате из начального состояния в конечное проходит над барьером. Если же частота колебаний велика, то необходимо учесть для этой степени свободы конкуренцию двух путей перехода: надбарьерного и подбарьерного. При $\hbar\omega \gg kT$ поведение соответствующей степени свободы становится существенно квантовым, поэтому подбарьерный переход становится наиболее вероятным.

С точки зрения теории Догондзе электрохимическая реакция передачи заряда (например, разряд донора-протона) протекает следующим образом. Сначала в результате тепловых флуктуаций происходит изменение поля-

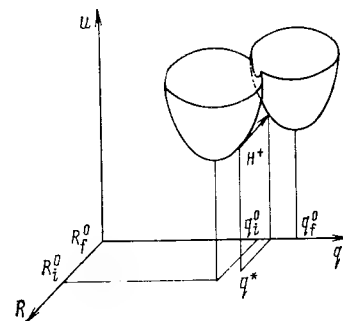


Рис. 2.5. Диаграмма потенциальная энергия — координаты растворителя — координаты реакции (трехмерное рассмотрение).

ризации растворителя и ориентации диполей в реакционной сфере. Это движение носит классический характер, и вероятность достижения той или иной конфигурации диполей определяется по формуле Больцмана — по отклонению энергии системы в этом состоянии

от ее равновесного значения (вероятность $W \sim e^{\frac{u-u_0}{kT}}$).

При некотором значении q^* координаты растворителя (рис. 2.5) энергия исходного состояния оказывается равной энергии конечного состояния. Равенство энергий начального и конечного состояний означает, что в этот момент становится возможным надбарьерный переход из исходной потенциальной ямы в конечную. На рис. 2.5 изображены поверхности потенциальной энергии начального и конечного состояний как функции координат растворителя q и координаты реакции R . Стрелкой отмечено туннелирование протона, происходящее при постоянной энергии и координате растворителя q^* .

На рис. 2.6 в левой части изображены потенциальные кривые в функции q . Кривая 1 — при постоянном R , равном его равновесному начальному значению R^0_i , кривая 2 — при $R=R^0_f$. Кривые 1 и 2 представляют собой сечения соответствующих параболоидов на рис. 2.5 плоскостями $R=R^0_i$, $R=R^0_f$. Эти две кривые спроектированы на одну плоскость. В правой части рис. 2.6 изображены кривые u в функции R при $q=\text{const}$. Кривые 3 и 3' соответствуют равновесному q в начальном состоянии q^0_i , 4

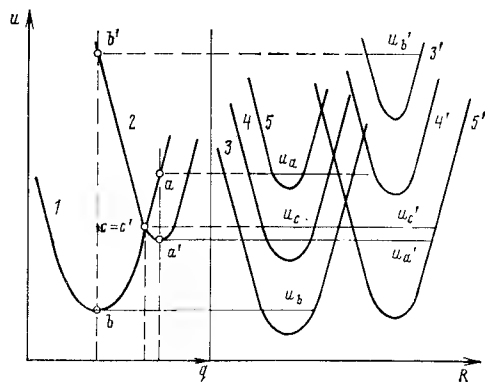


Рис. 2.6. Диаграмма сечения термов по рис. 2.5. Условие туннелирования $u_c = u'_c$.

и 4' — q^0_i , 5 и 5' — q^* , соответствующему пересечению кривых в левой части рис. 2.6. Только для пары 5 и 5' нулевые уровни протона выровнены, т. е. только в этом случае возможно туннелирование.

Развитые представления позволяют сформулировать вероятность элементарного акта, используя положения квантовомеханической теории реакций. Согласно этой теории вводятся представления о входном и выходном каналах реакции, характеризующихся соответственно гамильтонианами и волновыми функциями H и Ψ . Гамильтонианы

$$H_i + V_i \text{ и } H_f + V_f \quad (2.34)$$

включают только энергию невзаимодействующих реагентов во входном и выходном каналах. Функции Ψ_i , Ψ_f удовлетворяют уравнениям

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i; \quad H_f \Psi_f = E_f \Psi_f. \quad (2.35)$$

Функции V_i и V_f описывают взаимодействие реагентов во входном и выходном каналах.

В зоне реакции, где происходит элементарный акт, состояние системы не является стационарным, его следует рассматривать согласно временному уравнению Шредингера. Гамильтониан имеет двоякий вид

$$H = H_i + V_i = H_f + V_f. \quad (2.36)$$

При решении необходимо принять во внимание, что до элементарного акта волновая функция Ψ совпадала с Ψ_i . Вероятность перехода дается выражением

$$\bar{W}_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{if} |\langle \Psi_f | \tau | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f) e^{-E_i/kT} z_i^{-1}. \quad (2.37)$$

Суммирование проводится по состояниям конечного канала, и усреднение проводится по Гиббсу по состоянию начального канала.

Оператор перехода имеет вид

$$\tau = V_i + V_f \frac{1}{E_i - H + i\delta} V_i, \quad \delta \rightarrow 0. \quad (2.38)$$

Если взаимодействие реагентов слабое, то становится справедливым борновское приближение теории реакций. Формула (2.38) приобретает более простой вид

$$\bar{W}_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{if} |\langle \Psi_f | V_i | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f) e^{-E_i/kT} z_i^{-1}. \quad (2.39)$$

Фактический расчет вероятности перехода в наиболее общем виде был проведен в [2.6] на примере реакций переноса электрона. Для вероятности элементарного акта в единицу времени было получено выражение

$$W_{if} \approx |V_{if}|^2 \exp \left\{ -\frac{B}{\pi} \int \frac{d\omega}{\omega^2} \frac{\varepsilon''_r(\omega)}{|\varepsilon_r(\omega)|^2} \operatorname{th} \frac{\omega}{kT} \right\}, \quad (2.40)$$

где V_{if} — матричный элемент перехода; $\varepsilon_r(\omega)$ — относительная диэлектрическая проницаемость; $\varepsilon''_r(\omega)$ — ее мнимая часть; B — энергия «реорганизации» среды,

$$B = \frac{1}{8\pi} \int [\vec{D}_i(r) - \vec{D}_f(r)]^2 dr, \quad (2.41)$$

где D — индукция электрического поля.

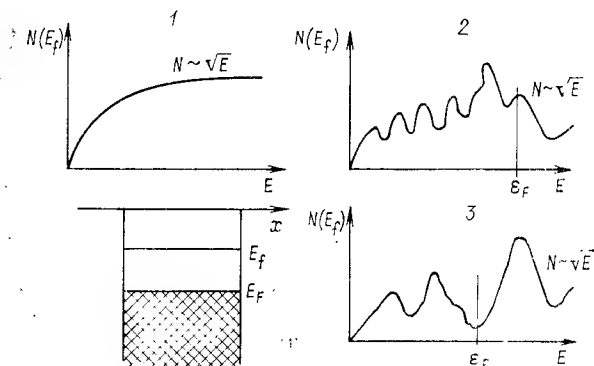


Рис. 2.7. Энергетический спектр электронов в металле и зависимость плотности состояний $N(E)$ от E_F энергии Ферми для ряда металлов. 1 — простые металлы (Cu); 2 — металлы с гранецентрированной решеткой (Pd, Pt); 3 — металлы с объемно-центрированной решеткой (W).

$$N(E_F) = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\sum n(E_F)}{\Delta E}.$$

Гетерогенные реакции, протекающие на электродах, являются одним из видов рассмотренных выше процессов, и к ним полностью применимы изложенные выше представления. Спецификой данного случая является наличие электрода и необходимость его описания.

На рис. 2.7 изображена структура энергетического спектра электронов металлического электрода, а также плотность состояний для некоторых металлов. Характерной чертой является непрерывный энергетический

спектр, характеризующий плотностью уровней $\rho(E_f)$ (E_f — энергетический уровень электрона, участвующего в реакции) и числом заполнения $n(E_f)$ в соответствии с распределением Ферми — Дирака

$$n(E_f) = \left[e^{\frac{E_f + E_F}{kT}} + 1 \right]^{-1}, \quad (2.42)$$

где E_F — энергия электрона на уровне Ферми.

Вероятность перехода в данном случае характеризует ток элементарного акта, который определяется формулой

$$i = eC_0^i V \int n(E_f) \rho(E_f) \bar{W}_{if}(E_f) dE_f, \quad (2.43)$$

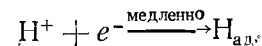
где C_0^i — концентрация ионов; V — реакционный объем.

Теория Догондзе является весьма общей и позволяет рассмотреть большое число процессов с единой точки зрения. Однако следует заметить, что не все случаи, встречающиеся на опыте, исчерпываются этой теорией. Характерным примером является реакция адсорбции, адекватное описание которой оказалось более сложным. Еще раз подчеркнем, что все изложенное выше относится к одночастичному приближению и не отражает фактическую картину сложных коллективных моделей переноса заряда в реальных системах.

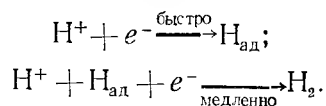
2.4.3. Роль электрода в процессе катализа

Из практики известен ряд определенных материалов, которые могут использоваться в качестве катализаторов для некоторых реакций. Учитывая чрезвычайную сложность обобщенного описания явления, авторы сочли возможным остановиться на квантово-механической интерпретации наиболее простого случая — реакции разряда водорода на различных металлах. Из экспериментов известно, что наилучшими катализаторами для водорода являются переходные металлы. Плотность тока обмена J_0 связана с энергией хемосорбции водорода. При этом металлы условно разделяются на три группы.

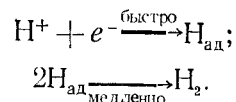
Для металлов первой группы (в частности, Hg и Pb) скорость реакции определялась скоростью разряда иона водорода:



Для второй группы (Fe, Ni, W, Ta, Mo и т. д.) наиболее медленным является механизм десорбции:



Наконец, для третьей группы (благородные металлы) скорость определяется рекомбинацией адсорбированного водорода:



Было высказано несколько гипотез о причине воздействия катализатора на скорость реакции водорода (ионизацию).

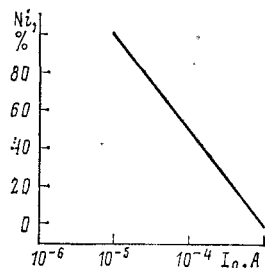


Рис. 2.8. Зависимость тока обмена I_0 от содержания Ni в сплаве Pd—Ni (данные Д. Бокриса).

Особенно характерны исследования по сплавам металлов. Так, при изучении золото-платинового сплава было установлено, что ток обмена водородной реакции уменьшается с изменением содержания золота и достигает минимума при 60% Au. При таком составе оказываются заполненными все d-связи. Для сплава платина—палладий отмечалась зависимость между прочностью связи атом водорода — металл и составом сплава. Интересные зависимости от геометрических факторов структуры металла были получены при изучении сплава никель — палладий. Палладий и никель имеют близкую электронную структуру, но разные размеры атомов. Учитывая, что энергия активации выше при больших размерах решетки (палладий), можно было ожидать увеличения тока обмена с уменьшением содержания никеля (меньшие размеры решетки). Экспериментально подтверждена такая зависимость (рис. 2.8). Заметим, что эти исследования носят чисто качественный характер, поскольку дефекты, неизбежно существующие на поверхности реальных тел, искажают параметры решетки и

влияют на каталитические процессы (см. § 3.5). Исследования на монокристаллах металлов подтверждают зависимость реакции выделения водорода от параметров решетки. За последние годы появились более глубокие теории для объяснения роли материала электрода в процессе катализа. Проведем демонстрацию возможностей современных методов на одном примере. Было высказано предположение, что различия в каталитической активности металлов, сплавов и диэлектриков тесно связаны с различиями в их электронной структуре и обусловлены ими. Отвлекаясь вначале от изменений, вносимых в электронную структуру металла его поверхностью, влиянием электролита, дефектами решетки и т. п., на примере простейшей реакции ионизации атома водорода



была сделана попытка [2.7] выявить те параметры электронной структуры, которые определяют «ряд каталитической активности» металлов по отношению к данной реакции, а также по отношению к реакции гидрирования, поскольку в реакциях гидрирования часто именно стадия (2.44) является лимитирующей. Выявленные параметры в свою очередь могут стать основой более полной электронной теории катализа на металлах.

Рассмотрим задачу об энергетическом спектре атома водорода, внедренного в металл. Пренебрегая кристаллическим потенциалом и считая, что он целиком экранируется электронами проводимости металла, запишем эффективное уравнение Шредингера в виде

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \Phi(r) \right\} U(r) = EU(r). \quad (2.45)$$

Здесь m — масса «голого» электрона; $\Phi(r)$ — экранированный кулоновский потенциал протона. Предполагается, что рассматриваемая задача обладает сферической симметрией.

Как известно, в зависимости от параметров потенциалов $\Phi(r)$ могут реализоваться два случая: либо энергетический спектр E является непрерывным, либо существуют еще и дискретные уровни. В первом случае электрон коллективизируется, а металлы, способствующие ионизации атома водорода, называются нами катализаторами данной реакции.

Электронная структура металла аппроксимируется системой изотропных s - и d -зон. Статическую относи-

тельную диэлектрическую проницаемость можно представить в виде

$$\epsilon_r = 1 + \epsilon_{rss} + \epsilon_{rdd} + \epsilon_{rsd} + \epsilon_{rds}, \quad (2.46)$$

где ϵ_{rij} описывает вклад в ϵ_r за счет $i \rightarrow j$ переходов.

В приближении свободных электронов ϵ_{rss} имеет вид

$$\epsilon_{rss}(k) = 2\pi v_s(E_F) k^{-2} \left\{ 1 + \frac{4(k_F^s)^2 - k^2}{4k_F^s k} \ln \left| \frac{2k_F^s + k}{2k_F^s - k} \right| \right\}. \quad (2.47)$$

Здесь $k = qa_B$, q — волновое число, a_B — боровский радиус; $v_s(E_F) = N_s(E_F) a_B^2 e^2$; N_s — плотность электронных состояний на поверхности Ферми в s -зоне; e — заряд электрона. Для простых металлов $\epsilon_r(k) = 1 + \epsilon_{rss}(k)$. Экранированный кулоновский потенциал $\Phi(r)$ определяется формулой

$$\Phi(r) = -\frac{2e^2}{\pi r} \int_0^\infty \frac{\sin kr}{k \epsilon_r(k)} dk. \quad (2.48)$$

Поведение $\Phi(r)$ при малых r (порядка нескольких десятых долей нанометра) определяется поведением $\epsilon_r(k)$ при больших k :

$$\epsilon_r(k)_{k \rightarrow \infty} \approx \left(\frac{16\pi}{3} \right) v_s(E_F) (k_F^s)^2 k^{-4}. \quad (2.49)$$

Расчеты на ЭВМ показали, что и для $r \gg a_B$ потенциал $\Phi(r)$ хорошо (с точностью до нескольких процентов) аппроксимируется своим значением для малых r .

Главный вклад в ϵ_{rdd} дают переходы из незаполненной d -зоны в незаполненную. Ограничиваясь рассмотрением лишь одной незаполненной до конца d -зоны (именно так обстоит дело в случае Ni, Pd, Pt), выражение для $\epsilon_{rdd}(k)$ при принятых предположениях запишем в виде

$$\epsilon_{rdd}(k) = 2\pi v_d(E_F) k^{-2} |M_{dd}|^2 \left\{ 1 + \frac{4(k_F^d)^2 - k^2}{4k_F^d k} \ln \left| \frac{2k_F^d + k}{2k_F^d - k} \right| \right\}. \quad (2.50)$$

Здесь $v_d(E_F)$ — плотность состояний реального металла на поверхности Ферми в d -зоне; $\hbar k_F^d$ — импульс Ферми d -электронов. Матричный элемент M_{dd} определяется перекрытием волновых функций d -электронов решетки металла. Приближенно в интересующей нас области волновых чисел $k \sim k_F$ можно принять $|M_{dd}|^2 \approx 1$. Необходи-

мо подчеркнуть, что точное выражение для ϵ_r анизотропного металла в пределе малых k дает именно плотность состояний на уровне Ферми. Эта плотность состояний введена в формулы (2.47) и (2.50), что означает фактический учет анизотропии реального металла.

Для переходных металлов вклады ϵ_{rsd} и ϵ_{rds} в диэлектрическую проницаемость ϵ_r малы — порядка нескольких процентов, поэтому мы ими пренебрегаем. Для благородных металлов вклад ϵ_{rds} существен и его можно оценить по формуле

$$\epsilon_{rds}(k) = \frac{2m_s k_d e^2 f_c}{\pi \hbar^2 k^2} \left\{ 1 + \frac{4k_d^2 - k^2}{4k_d k} \ln \left| \frac{2k_d + k}{2k_d - k} \right| \right\}, \quad (2.51)$$

где m_s — эффективная масса электронов проводимости; значения параметров f_c и k_d для Cu, Ag, Au можно найти в [2.8].

С учетом сказанного, подставляя асимптотическое значение $\epsilon_r(k)$ при $k \rightarrow \infty$ в выражение для экранированного кулоновского потенциала, получаем

$$\Phi(r) = -e^2 r^{-1} \exp(-aR) \cos(aR).$$

Здесь $R = 2q^s r$; параметр a имеет вид

$$a = [\pi^{-1} \cdot 12 (k_F^s)^2]^{-1/4} \left\{ v_s(E_F) + \left(\frac{k_F^d}{k_F^s} \right)^2 v_d(E_F) + \right. \\ \left. + f_c \left(\frac{k_F^d}{k_F^s} \right)^2 v_s(E_F) \right\}^{1/4}. \quad (2.52)$$

В результате уравнение Шредингера (2.45) переписывается в виде

$$\left\{ \frac{d^2}{dR^2} + \frac{a}{R} e^{-aR} \cos(aR) + E \right\} U(R) = 0, \quad (2.53)$$

где через $a = (k_F^s)^{-1}$ обозначен второй существенный (наряду с a) параметр.

Итак, исходя из определенной модели электронной структуры металлов мы установили, что экранированный кулоновский потенциал зависит от двух безразмерных параметров a и α .

Плотности состояний брались из расчетов зонной структуры реальных анизотропных металлов. В тех случаях, когда расчеты зонной структуры не вполне надежны или отсутствуют, суммарная плотность состояний находилась из электронной теплоемкости металлов, причем учитывались электрон-фононное и электрон-парамагнет-

экранирования энергия активации уменьшается, причем это уменьшение пропорционально параметру γ . Физический смысл этого эффекта следующий. Поскольку степени свободы растворителя образуют медленную подсистему (см. выше), член в гамильтониане, ответственный за взаимодействие с быстрой подсистемой (электронами), представляет собой статический одноэлектронный потенциал, зависящий от обобщенных координат медленной подсистемы. Экранирование этого потенциала при движении медленной подсистемы приводит к некоторому изменению термов и уменьшению полной энергии активации. Иными словами, электронная плотность подстраивается под каждое новое положение медленной подсистемы так, что изменение энергии быстрой подсистемы (электрон) при переходе медленной подсистемы (растворитель) к этому новому положению является минимальным.

Получить аналогичные соотношения для других рабочих компонент, более сложных, чем водород (кислород, углеводород, воздух и т. д.), пока еще не представляется возможным.

2.4.4. К вопросу об электромагнитной природе катализа

Главной практической задачей теории катализа в конечном итоге является разработка научных методов подбора веществ (катализаторов), оказывающих влияние на скорость химических превращений. За последние годы учеными многих стран разработаны новые технические средства приобретения информации о различных параметрах каталитических материалов и процессов, явлений в хемосорбированных комплексах с привлечением современных методов исследования свойств веществ, участвующих в химических превращениях (см. § 3.5). Однако, как и прежде, эти методы еще не привели к раскрытию механизма каталитической активности. Вопросы о том, какие же свойства веществ являются определяющими и что еще нужно учитывать при подборе катализаторов, до конца не выяснены. С точки зрения излагаемых новейших исследований дополнительным новым и, по-видимому, решающим физическим фактором при подборе катализаторов, который до сих пор учитывался недостаточно, является фактор выявления электромагнитных критериев кинетики процесса. Выявление электромаг-

нитных факторов или оценка их преобладающего значения требует признания электромагнитной природы кинетики не только каталитических реакций, но и всего многообразия химических превращений.

С позиций электромагнитной теории существующее разделение реакций на химические (горение, реакция нейтрализации, ряд реакций органического и неорганического синтеза и т. п.) и электрохимические (сопровождающиеся электрическими проявлениями), по-видимому, неправомерно. Любая химическая реакция сопровождается электронным обменом (электронной рекомбинацией). При любых химических превращениях разрушаются валентные электронные оболочки исходных компонентов и синтезируются новые валентные электронные конфигурации продуктов реакции. В актах сорбции, кристаллизации, в фазовых переходах и т. п. происходит частичная, а при химических превращениях полная перестройка координационных сфер.

Химический потенциал любой из упомянутых реакций соответствует свободной энергии процесса независимо от того, участвуют ли в реакции вещества, обладающие металлической проводимостью, или они являются диэлектриками или полупроводниками.

Обычно полагают, что за электропроводность (акт переноса заряда) ответственны свободные электроны. Отсутствие свободных электронов на поверхности катализатора, если он сам или хотя бы один из компонентов реакции является диэлектриком, казалось бы, свидетельствует против электромагнитной природы всего многообразия кинетики химических превращений, однако, например, в диэлектрических волноводах и в ряде моделей сверхпроводимости, иллюстрирующих способность высокой эффективности переноса энергии электромагнитного поля, свободные электроны также не участвуют.

Таким образом, принадлежность реагирующих структур к металлическим проводникам не является фактором, оптимизирующим акт электронной рекомбинации. Что же является общим для оптимизации всех актов электронной рекомбинации? Экспериментами установлено, что самым универсальным фактором, влияющим на оптимизацию актов рекомбинации, являются свойства поверхности сопряжения реагирующих структур, а также свойства поверхности катализатора. Для всех актов взаимодействия — сорбции или химических превращений

наличие поверхности сопряжения реагирующих структур: двумерной (гетерогенные системы) или трехмерной (газообразные и жидкие среды) является непрямым фактором оптимизации кинетики. Но геометрическая поверхность не обладает физическими критериями, связывающими ее с кинетикой. Таким связывающим звеном явилось бы выявление электромагнитных критериев поверхности. Поэтому выявление электромагнитных критериев поверхности, интерпретация электромагнитной природы и физической модели поверхности в дальнейшем нами определены как основная и новая проблема катализа.

Рассмотрим некоторые проблемы квантовомеханической интерпретации теории катализа.

Затруднения в построении электромагнитной теории катализа непосредственно связаны с известными сложностями теоретической интерпретации некоторых современных проблем строения материи: теории атомов и молекул, современных разделов теории электронных взаимодействий в твердых, жидких и газообразных средах и других проблем, интерпретируемых в квантовой механике как «проблемы многих тел».

Известно, что даже в классической механике нахождение точных решений проблемы взаимодействующих частиц представляет большие трудности. Применение квантовомеханического метода самосогласованного поля, состоящего в том, что каждому электрону в сложной многочастичной системе приписываются своя волновая функция и свой энергетический уровень, оказалось чрезвычайно плодотворным для понимания строения и свойств многоэлектронных атомов, твердых тел, молекул и ядер.

Реальные молекулы и кристаллы, однако, часто обладают свойствами, которые не могут быть адекватно отражены в рамках одночастичного приближения. Физическая модель электронов в реальной среде не укладывается в упрощенную модель осцилляторов среды и для сложного многообразия не может быть интерпретирована с помощью только учета средних значений математических операторов и соответствующих им динамических переменных.

Проблема катализа оказывается, таким образом, тесно связанной со структурой и свойствами реальной физической поверхности границы раздела контактирующих

сред. За последние годы электронная структура поверхности твердых тел стала объектом экспериментальных и теоретических исследований (см. ниже). Исследования электронной структуры поверхности в настоящее время проводятся для широкого класса объектов — от переходных металлов, полупроводников и полупроводниковых соединений до переходных металлов, сплавов и оксидов. Для расчета электронного энергетического спектра поверхности в настоящее время создано большое количество различных методик — от применения простых модельных потенциалов в модели «желе» до использования различных псевдопотенциалов в формализме функционала плотности, методов функций Грина и др. [2.10]. С помощью этих методов в изучении электронной структуры поверхности достигнуты некоторые успехи для ряда простых металлов, однако существует еще большое число нерешенных проблем, и полученные результаты зачастую противоречивы. Однако поскольку электронная структура поверхности имеет в проблеме катализа принципиальное значение, исследования подобного рода должны развиваться и учитываться при рассмотрении катализа. С другой стороны, представляется очевидным, что проблема катализа не может быть решена в русле разработанных расчетных схем и необходимо использование новых идей.

Таким образом, все многообразие ситуаций электронных взаимодействий, например в актах сорбции и катализа, элементарных актах рекомбинации заряда на межфазовых или межмолекулярных границах, сопровождающихся химическими превращениями, фонон- или фотон-электронные взаимодействия, встречающиеся в реальных моделях и схемах непосредственного преобразования энергии, ряд проблем оптимизации устройств систем и физических моделей преобразования информации и другие не могут описываться теоретически прогнозируемыми решениями.

Из изложенного следует актуальность не только усовершенствования теоретических методов, но и использования новых физических моделей, развития новой физической базы направленных исследований.

Практика «голового» эксперимента, осуществляемого при подборе катализаторов без использования постулированных физических моделей, оказывается недостаточной. Если представить себе таблицу Менделеева матема-

тической матрицей, состоящей из 92 элементов, то перебор всех возможных ситуаций электронных взаимодействий при безмодельном поиске катализаторов потребовал бы множества экспериментов. Теоретическая интерпретация тонкой (электромагнитной) структуры барьеров на границе раздела сред и вывод соответствующих кинетических коэффициентов переноса составляют предмет электромагнитной теории катализа.

В соответствии с этой теорией для описания акта электронного переноса следует учитывать электродинамические свойства, например, тонкой структуры энергетических щелей сорбционных слоев. Эта концепция не противоречит, а находится в полном соответствии с теорией мультиплетов Баландина и экспериментальными фактами, а также с другими современными теориями катализа [2.11], однако необходим соответствующий поиск пространственного распределения тонкой структуры электромагнитных критериев границы раздела сред.

Электродинамические параметры слоев — интегральные диэлектрическая и магнитная проницаемости (ϵ_r и μ_r) в объеме или на поверхности, соответствующие им коэффициенты преломления и поглощения (n , k) и характерные длины волн $\lambda(\omega, k)$ приняты нами в качестве основных критериев, ответственных за кинетические явления на границе раздела.

Таким образом, в концепции электродинамики проблема теоретических аспектов катализа, по-видимому, могла бы состоять в выявлении характера потенциальных и кинетических свойств компонентов электромагнитного поля, ответственных за акт химического превращения, в том числе характера тонкой структуры энергетических барьеров, учете эффективных масс носителей в конкретных средах, учете распределения их энергетических состояний, и особенно на границе раздела фаз (поверхности сопряжения реагирующих компонентов), с участием которой происходит преобразование энергии и вещества. Информацию об этих свойствах следует получить как из усовершенствования теоретических способов анализа электродинамических констант реагирующих сред, так и из набора соответствующих экспериментальных данных об объемных и поверхностных электромагнитных свойствах реагирующих структур. Эти данные в технике подбора катализаторов являются новыми, еще не используемыми на практике.

Следовательно, если принять, что за акты химических превращений ответственны электрические явления (электронная и зарядовая рекомбинация, сопровождающие частичную или полную перестройку координационных сфер), естественной является тенденция применения для описания кинетики электронного обмена законов классической и квантовой электродинамики.

Как известно, уравнения Максвелла не устанавливают запрета на распространение электромагнитных волн в металлах, диэлектриках, полупроводниках. Например, в сплошных диэлектриках электрическое поле описывается с помощью полевых характеристик — напряженности и индукции, а переменное электромагнитное поле может удовлетворить лишь одному уравнению $\text{rot } \mathbf{E} = 0$ при равном нулю магнитном поле (продольные электрические волны и т. п.).

Однако сложность теоретического прогнозирования характера волнового вектора распределения плотности состояний полевых функций электромагнитного поля $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$, например через границу реагирующих сопрягающихся заряженных поверхностей, приводит к необходимости поиска новых физических и математических моделей границы раздела сред, требует постановки соответствующих новых физических экспериментов и разработки соответствующих моделей.

Электродинамический критерий обеспечения оптимальных условий кинетики в тракте электронной рекомбинации, с которым связана перестройка координационных сфер, а следовательно, и кинетика электронного обмена, принят основным постулатом теории.

Так как общим условием для всех актов химических превращений является наличие поверхности сопряжения реагирующих структур, ее физическая интерпретация могла бы внести фундаментальный вклад в интерпретацию катализа.

К настоящему времени известно лишь геометрическое определение поверхности. Физические и философские толкования поверхности, несмотря на очевидную актуальность проблемы, отсутствуют.

Между тем, как это частично будет показано ниже, большинство кинетических проявлений, отображающих многообразие связей в природе, электропроводность, теплопроводность (особенно в слоистых анизотропных средах), элементарные акты химических превращений, сорб-

ция и катализ, мембранные и биохимические процессы, явления в клетке, а также большинство других физических, химических, физико-химических, биологических и других подобных проявлений (реакций) происходит с участием или непосредственно на поверхности сопряжения взаимодействующих структур (электронных континуумов). Через реальную поверхность сред происходит и их взаимодействие с окружающим физическим полем. Обмен энергией происходит излучением или благодаря сближению (контакту). Геометрическое определение поверхности не содержит информации о ее физических свойствах, отсутствуют микроскопическая теория контактов и их физическое определение.

Если отличительным физическим свойством поверхности предположить ее электронную плотность, то современная физика располагает одним определением, характеризующим поверхность в связи с ее плотностью электронов (поверхность Ферми). Поверхностью Ферми называют изоэнергетическую поверхность в идеальной кристаллической решетке. Эта изоэнергетическая поверхность принадлежит к K -пространству (пространству импульсов).

Согласно микроскопической теории в металлах плотность электронов проводимости n в предположении идеального Ферми-газа связана с энергией Ферми E_F и плотностью состояний ν выражением

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \left[\frac{2mE_F}{\hbar^2} \right]^{3/2} = \frac{mv_F^3}{3},$$

где v_F — скорость электронов на поверхности Ферми. Физический смысл изменения электрических свойств веществ при переходе от металла к диэлектрику отображается изменением электронной подсистемы, т. е. связан с постепенным уменьшением в системе плотности свободных электронов n . При этом поверхность Ферми стягивается в точку, а энергия Ферми в пределе совпадает с границей зоны.

Как видно из определения, понятие поверхности и ее связи с плотностью электронов отнесено Ферми к идеальной решетке однородных атомов металла, и поэтому оно не может быть распространено на поверхность реальных структур, в том числе, например, границу сопряжения разнородных атомов (например, металл (Me) — вакуум, Me — Me и т. п.). Однако именно плотность электронов, очевидно, справедливо отнесена Ферми

к фундаментальным физическим критериям поверхности.

Современная наука о поверхности в понимании электрической природы, по-видимому, находится на уровне знания физики твердого тела начала 50-х годов. Это можно объяснить тем, что ее глубокая интерпретация затрагивает фундаментальные основы, требует новых моделей и идей строения материи, в том числе, например, интерпретацию внутренней структуры электрона, интерпретацию границ применимости современной квантовой электродинамики и т. п.

Как известно, требования специальной теории относительности признают лишь симметричный заряд электрона и «запрещают» электрону иметь внутреннюю структуру, а ответы, даваемые классической, в том числе квантовой, электродинамикой с учетом нелинейных обобщений и введения фундаментальной «длины размера» электрона не дают объяснения большому числу экспериментальных фактов.

Однако в реальной природе идеальных (без дефектов) атомных решеток и идеальных электронов (например, обладающих массой m_0) не существует. Электроны в реальных атомных структурах обладают эффективными массами, скоростями и соответственно энергиями, присущими лишь данному атому. Их энергии, амплитуды и соответственно скорости принадлежат только этой атомной структуре, имеющей собственное и единственное в природе пространство импульсов. Электроны другого атома имеют другие амплитуды и скорости энергии (принадлежат другому единственному в природе пространству импульсов).

Электрон легко теряет свою энергию от взаимодействия с другими частицами (или полями), что имеет определяющее значение для кинетики. Поскольку волновые функции электронов разных атомов различны как по фазе, так и по амплитуде, эти электроны при сближении в реальных системах не отталкиваются, как это было бы, если бы они имели одинаковый заряд, а, наоборот, взаимодействуют (электродинамическая парная корреляция), образуя связанные состояния (например, электронные экситоны). Именно образованию связанных состояний обязано своим происхождением понижение концентрации электронов и соответствующее снижение электрической проводимости, например в металлических сплавах, относительно проводимости компонентов сплава.

Связанные состояния за счет взаимодействия электронов с дефектами структуры объясняют и снижение плотности электронов на реальной поверхности, например на поверхности металлов, относительно плотности электронов в их объеме. Поэтому проводимость металлов вблизи поверхности всегда ниже, чем внутри объема. В известной мере можно утверждать, что поверхность, например серебра, «не серебряная», так как плотность электронов и соответствующие волновые функции электронов поверхности отличаются по фазе, амплитудам и т. п. и не соответствуют электронам уровня Ферми серебра. Таким образом, реальная поверхность даже металла заряжена неоднородно. Она представляет собой «пятна» с повышенной и пониженной плотностью электронов. На реальной поверхности синтезируются плазменные моды (поверхностные плазмоны). Плотность электронов любой реальной поверхности должна иметь «пятнистую» структуру.

Двумерное распределение «пятен» определяется спецификой фоновой подсистемы (пространственной стехиометрической ионной решетки) и топологией дислокаций на ней.

Контакт геометрических поверхностей, например двух металлов, приводит не к усреднению плотности электронов (что при термодинамической оценке всегда допустимо), а к образованию двойного слоя за счет возникновения связанных электрон-дислокационных состояний как на самой поверхности, так и через границу раздела. При этом поверхность геометрическая, так же как и поверхность Ферми, разделяет разноименные заряды. Легко понять известные затруднения при попытках описания корреляционных функций даже «простейшей» «двумерной» одноатомной металлической границы раздела. Еще большие сложности теоретического описания возникают при исследовании границы сопряжения двух, трех и более атомных структур (например, дырочно-электронных переходов в полупроводниках), однако такие кинетически непредсказуемые модели отражают лишь наиболее простейшие модели взаимодействий в реальной природе.

Так как энергия взаимодействия электронов друг с другом или с квазичастицами невелика по сравнению с энергией ионной решетки, эти взаимодействия термодинамикой и современной теорией, как правило, не учитываются.

Однако при рассмотрении моделей кинетики (катализ, теория фазовых переходов, электропроводность, сверхпроводимость и т. п.), результаты которой определяются именно подвижностью электронов или спаренных частиц в структуре материи, учет изменения эффективных масс несимметричных электронов от взаимодействия, происходящего, как правило, с участием поверхности, приводит к кардинальным воздействиям на их скорость, а следовательно, кинетику.

Таким образом, поверхность следует интерпретировать как «дву-многомерную» макроскопическую границу разрыва сплошности ионной решетки (фононной подсистемы) с образованием на границе раздела связанных электрон-дислокационных и электрон-дырочных экситонов, электрон-электронных пар или двойных слоев, распределенных на границе фаз. Описание сопряжения двух поверхностей (двух и более разнородных электронных континуумов) приводит к необходимости поиска корреляционных функций компонент двух или более (нелинейно-взаимодействующих) плазменных мод, в которых собственные феноменологические коэффициенты имеют дисперсию: $\epsilon_r(\omega, k)$, $\mu_r(\omega, k)$, $\sigma(\omega, k)$. Коэффициент преломления на границе раздела $n(\omega, k)$ или характерная длина волны $\lambda(\omega, k)$ также имеет частотные зависимости (рис. 2.10).

Кинетическое описание границы раздела фаз сталкивается с известными трудностями. В отличие от беско-

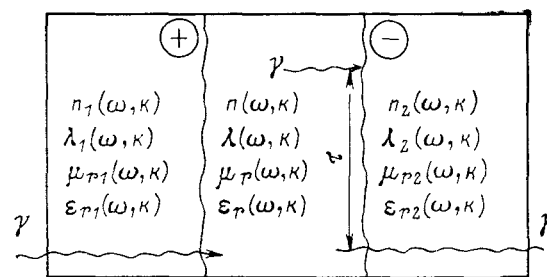


Рис. 2.10. Структура границы раздела (диод, контакт, фазовый переход).

τ — время жизни квантов; γ — излучение фотона; n_1, n_2 — показатели преломления; λ_1, λ_2 — характерные длины волн; μ_{r1}, μ_{r2} — относительные магнитные проницаемости; $\epsilon_{r1}, \epsilon_{r2}$ — относительные диэлектрические проницаемости; ω — частота; k — волновой вектор; $n, \lambda, \mu_r, \epsilon_r(\omega, k)$ — коэффициенты энергетической щели.

нечного трансляционного инвариантного континуума, которым является металл, контакт нельзя считать трансляционно-инвариантной системой в направлении, перпендикулярном поверхности, поэтому в описание контакта невозможно ввести понятие нормального к поверхности квазипульса. Соответственно волновая функция электрона при трансляции в направлении, перпендикулярном поверхности, уже не может вести себя как блоховская функция, что требует введения в задачу параметра z -координаты в направлении, перпендикулярном поверхности. Истинное изменение поля вблизи поверхности, воздействующего на электрон, очень велико и приводит к появлению новых одночастичных и коллективных ветвей в спектре приповерхностных плазменных мод, изменению экранирующих свойств и в конечном счете к модификации новой плотности состояний.

Поэтому микроскопическое различие должно выявляться экспериментом и описываться в критериях макроскопических (коллективных) свойств электромагнитного поля.

Как было сказано, сопряжение поверхностей (контакт) приводит не к усреднению плотности электронов (что термодинамически допустимо), а к ее модификации с образованием двойного слоя. Физическая поверхность, разделяющая стороны контакта, является границей расслоения зарядов, каждый из которых принадлежит собственной фоновой подсистеме.

Продуктом сопряжения является энергетическая щель, отражающая новую топологию зарядов в отличие от топологии зарядов в структуре сопрягающихся сред, ее образующих.

Синтезированная щель может обладать свойством как замедления, так и интенсификации распространения электромагнитных волн.

В [2.12] проведен анализ распространения каналирования электромагнитных волн по поверхности сопряжения разнородных электронных континуумов (граница раздела фаз). На базе уравнений Максвелла описаны электродинамические свойства щели, образованной границей сопряжения в функции топологического распределения феноменологических коэффициентов. Для ряда параметров получены аномальные коэффициенты переноса энергии электромагнитного поля.

Попытка электродинамического рассмотрения свойств двойного слоя является принципиально новым подходом к интерпретации кинетики распространения электромагнитного поля на границе раздела фаз, очевидно, имеющим фундаментальное значение для углубления нашего познания электромагнитных взаимодействий в природе.

Задавая параметры ширины щели Δ для некоторых вариантов топологического распределения параметров ϵ_r , μ_r , σ , получили вывод ряда дисперсионных уравнений.

Для случая, когда $\Delta \ll \delta$, выявлены аномальные значения проницаемости электромагнитного поля (слабозатухающие решения), где толщина поверхностного слоя $\delta = \sqrt{\mu_0 \sigma \omega / 2}$. Случай $\Delta \ll \delta$ отражает корреляцию нелинейных участков спектра щели, отвечающих условиям резонанса. Результаты расчетов показали возможность образования в спектре плазмонов — волн с глубиной проникновения l , существенно большей толщины поверхностного слоя $\delta \gg \Delta$.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ ЭЛЕКТРОДЫ

3.1. ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

3.1.1. Основные типы ТЭ

Как уже отмечалось, в настоящее время не существует единой общепринятой классификации ТЭ. Например, они могут быть разделены на группы в зависимости от одного из основных эксплуатационных параметров — температуры.

Наибольшее распространение получили низкотемпературные (рабочая температура менее 150 °С) ТЭ с жидким электролитом. В качестве электролита используются концентрированные растворы кислот (серная, фосфорная) и щелочей (обычно едкое кали). Топливом в низкотемпературных ТЭ обычно служит водород, окислителем — кислород или воздух [3.1, 3.2].

Помимо газообразных реагентов в низкотемпературных ТЭ применяются жидкое топливо (гидразин, спирт) и окислитель (перекись водорода). Жидкий электролит

либо находится в свободном состоянии, либо пропитывает поры мелкопористого электролитоносителя, обычно изготовленного из асбеста. В этом случае электролит удерживается в неэлектропроводящей пористой матрице капиллярными силами. Основные требования к матрице: высокая пористость и малый размер пор, хорошая смачиваемость электролитом, достаточная механическая прочность, способность выдерживать соответствующие колебания температур, высокое удельное электрическое сопротивление, химическая инертность по отношению к электролиту.

Функции переноса ионов (OH^- , H^+) при работе низкотемпературного ТЭ могут быть осуществлены также при помощи твердого электролита — ионообменных мембран [3.3].

Применение электролитоносителей и ионообменных мембран позволяет существенно упростить конструкцию ТЭ и повысить их удельные массо-габаритные характеристики. Однако в подобных системах возникают серьезные трудности, связанные с обеспечением материального баланса при длительной работе.

В низкотемпературных ТЭ для активации электродов используются катализаторы, в основном дорогие и дефицитные материалы. При увеличении рабочих температур возможно значительное снижение необходимого количества катализатора, а также применение для активации менее дефицитных материалов.

Для развития современных представлений о работе ТЭ большое значение имели исследования Бэкона (Bacon) в области среднетемпературных ($150\text{--}250^\circ\text{C}$) водородно-кислородных щелочных систем [3.4]. Однако в настоящее время работы в этом направлении практически прекращены из-за сложных коррозионных и конструктивных проблем и сравнительно низких удельных характеристик среднетемпературных ЭХГ. В то же время продолжают интенсивные исследования среднетемпературных ТЭ с кислым электролитом (серная, фосфорная кислоты), поскольку в них отсутствует проблема карбонизации электролита и могут быть использованы конвертированные водород и кислород воздуха.

Принципиальным преимуществом высокотемпературных (рабочая температура более 300°C) ТЭ является возможность окисления в них с приемлемыми скоростями дешевого топлива (углеводородов, спиртов, аммиа-

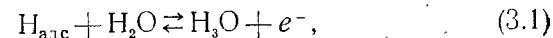
ка и т. п.) и кислорода воздуха. В качестве электролита в таких ТЭ используются расплавы карбонатов, а также смесь окислов циркония, кальция и иттрия в твердом состоянии. Основные трудности при реализации высокотемпературных систем связаны с подбором материалов для изготовления электродов, конструктивных узлов, а также созданием электролита со стабильными характеристиками.

При разработке электродов для различных типов ТЭ необходимо учитывать особенности их эксплуатации. Как уже отмечалось (см. гл. 2), электродные процессы при работе ТЭ включают: 1) диффузию реагирующих частиц к месту реакции; 2) адсорбцию реагирующих частиц; 3) электронный переход; 4) промежуточные химические реакции; 5) отвод продуктов реакции. Помимо обеспечения эффективного протекания всех упомянутых стадий электрод должен быть стабильным при длительной работе и хранении, обладать механическими свойствами, позволяющими использовать его в соответствующей конструкции.

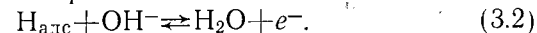
3.1.2. Механизм работы низкотемпературного водородно-кислородного ЭХГ

Поскольку в большинстве ТЭ в качестве топлива применяется чистый или конвертированный водород, а окислителя — кислород или воздух, следует коротко рассмотреть современные представления о работе водородного и кислородного электродов [3.1].

В кислой среде реакция электроокисления водорода протекает по уравнению

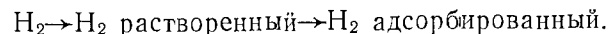


а в щелочном растворе



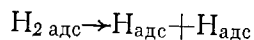
В нейтральной области возможны одновременно обе реакции. Описанный уравнениями (3.1) и (3.2) процесс можно разбить на следующие стадии:

1. Доставка и адсорбция молекулярного водорода к электродной поверхности из газового пространства или электролита

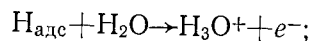


2. Гидратация и ионизация адсорбированного водорода. При этом возможны два реакционных пути:

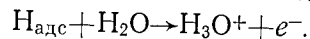
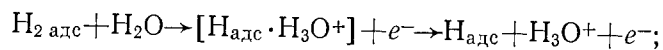
а) расщепление молекул на атомы



и затем гидратация и ионизация



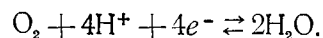
б) гидратация и частичная ионизация в одну стадию



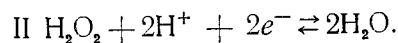
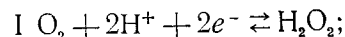
3. Отвод ионов H_3O^+ из зоны реакции.

Электровосстановление кислорода на электродах — процесс значительно более сложный. Стационарный потенциал кислородного электрода во всей области значений pH устанавливается очень медленно и плохо воспроизводим. Как правило, его значение более чем на 100 мВ ниже теоретического. Это связано с тем, что электровосстановление кислорода протекает с промежуточным образованием перекиси водорода. Прогресс, достигнутый в изучении механизма электровосстановления кислорода, в немалой степени связан с совершенствованием экспериментальной техники. Плодотворным, в частности, оказался подход к исследованию процесса, основанный на применении метода вращающегося дискового электрода с кольцом. Вращающийся дисковый электрод представляет собой единую механическую систему из двух электродов — диска и концентрического кольца (независимых в электрическом отношении). Применение этого метода позволяет осуществлять контроль за образованием перекиси водорода в ходе реакции на диске из исследуемого металла путем окисления на кольцевом электроде из платинированной платины той части перекиси, которая не успела прореагировать на дисковом электроде и была доставлена потоком жидкости к поверхности кольца. Тем самым удается разделить стадии процесса и исследовать каждую из них.

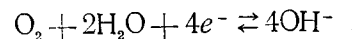
Совокупность проведенных исследований позволяет заключить, что в кислотах процесс протекает в соответствии с уравнением



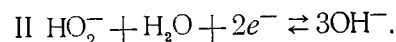
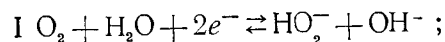
Однако на практике имеют место две стадии:



В щелочах суммарный процесс



также протекает в две стадии:



Первая двухэлектронная стадия в щелочных растворах обратима, а последующая электрохимическая реакция в зависимости от электродного материала и условий работы более или менее замедлена и необратима. Скорость процесса в целом имитируется реакционной стадией II, вследствие чего при электровосстановлении кислорода наблюдается повышение концентрации ионов перекиси водорода в электролите. Следует отметить, что основную часть поляризации водородно-кислородного ТЭ составляет поляризация кислородного электрода. Время работы ТЭ также определяется стабильностью параметров этого электрода.

Практическая реализация эффективного и стабильного кислородного электрода, особенно в кислой среде, задача весьма сложная, и от ее успешного решения зависят характеристики и ресурс работы водородно-кислородного ТЭ в целом.

3.1.3. Пористые газодиффузионные электроды

Для получения технически приемлемых плотностей тока в ТЭ, использующих в качестве исходных веществ жидкие и газообразные реагенты, применяются пористые электроды с развитой внутренней поверхностью. Эффективность использования компонентов реакции, а также токовые характеристики электродов зависят от того, в какой степени обеспечивается протекание в электроде всех последовательных стадий сложного процесса генерирования тока. Получение электродов с заданными токовыми характеристиками и умение

управлять их работой являются потребностью практики; необходим полный учет всех факторов, влияющих на протекание стадий процесса токообразования, что представляет собой трудную задачу.

С учетом составляющих компонентов и особенностей механизма работы различают гидрофильные и гидрофобные электроды. Если пористая среда находится с одной стороны под определенным давлением p_r , а с другой стороны контактирует со смачивающим электролитом, то последний под действием капиллярного (p_k) и гидростатического (p) давления проникает во все открытые поры, для которых имеет место соотношение $p_k + p > p_r$. Поры, для которых $p_k + p < p_r$, будут заполнены газом, и если это условие выполняется на всем протяжении какого-либо сквозного порового канала, то через него непрерывно пробулькивает в электролит газ. Очевидно, что разделение жидкой и газовой фаз в пористой среде будет иметь место в том случае, если для всех без исключения сквозных поровых каналов хотя бы в одном месте каждого канала выполняется условие $p_k + p > p_r$.

Поскольку $p_k = \frac{2\sigma \cos \theta}{r}$, где σ — поверхностное натяжение на границе газ—электролит, θ — краевой угол смачивания электролитом материала пористой среды, r — радиус поры, то обычно условие разделения фаз записывается так:

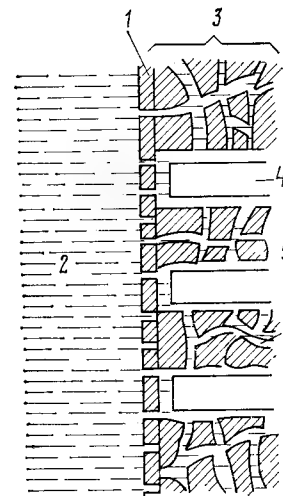
$$p_r - p < \frac{2\sigma \cos \theta}{r}.$$

Гидрофильные электроды

Для гидрофильных электродов создание развитой границы раздела газ—электролит—электрод, вблизи которой протекает электрохимическая реакция, осуществляется при помощи перепада давления между газом и электролитом. Конструктивно газодиффузионный электрод состоит из запорного и активного слоев. Оба слоя пористые, однако их структура различна. Газо-запорный слой имеет мелкозернистую структуру и изготавливается из металлического порошка, электрохимически неактивного и коррозионно стойкого в электролите, например порошка карбонильного никеля в щелочном растворе. Активный слой, в котором протекают

Рис. 3.1. Схема распределения жидкости и газа в биопористом газодиффузионном электроде при наличии перепада давления.

1 — запорный слой; 2 — электролит; 3 — активный слой; 4 — газовые поры; 5 — газ; 6 — жидкостные поры.



токообразующие реакции, является более крупнозернистым. Он изготавливается из смеси катализатора и порообразователя. В качестве последнего используются вещества (бикарбонат аммония, хлористый калий), которые могут удаляться на определенном этапе изготовления электрода. Варьируя количество и размер зерен порообразователя, можно изменять структуру активного слоя в широких пределах. Изготовление электродов производится способами, хорошо известными в металллокерамическом производстве: прессование или прокатка порошков с последующим или одновременным спеканием.

При наличии давления со стороны газа часть наиболее широких пор освобождается от электролита (газовые поры), тогда как в узких порах, капиллярное давление в которых выше перепада давления между газом и электролитом, электролит сохраняется (жидкостные поры). Так как запорный слой имеет мелкопористую структуру, он остается заполненным электролитом при любом рабочем перепаде давления. Это обеспечивает отсутствие пробукливания газа в электролит и его полное использование в электролитической реакции. На рис. 3.1 представлено схематическое изображение распределения газа и жидкости в подобном электроде.

Металлокерамические электроды рассмотренного типа были впервые реализованы в элементах Бэкона и послужили основой при разработке других конструкций электродов. В элементах Бэкона в качестве катализаторов для водородного и кислородного электродов использовались соответственно никель и литированный

окись никеля. Применение таких относительно малоактивных катализаторов требует для получения достаточно высокой электрохимической активности электродов повышения температуры до 200—250 °С. В этих условиях при напряжении 1,0—0,9 В плотность тока составляет 0,1—0,2 А/см² [3.5].

Применение более активных катализаторов: никеля Ренея, бориды никеля или платины для активации водородного электрода и скелетных серебряных катализаторов или высокодисперсного серебра для кислородного электрода позволило разработать более активные гидрофильные электроды и создать ТЭ, работающие при 70—100 °С. Элементы с электродами на основе скелетных катализаторов [3.1] при 60 °С и напряжении 0,6 В дают плотность тока 0,25 А/см². Еще более высокие характеристики 0,3 А/см² при $U=0,75$ В и 80 °С имеют ТЭ, описанные в [3.8]. Следует, однако, иметь в виду, что приведенные параметры относятся к кратковременным испытаниям. В условиях длительной работы плотности тока не превышают 0,03—0,1 А/см².

На рис. 3.2 представлены типичные поляризационные кривые для металлокерамических гидрофильных водородного и кислородного электродов. В случае водородного электрода (кривая 1) в широком интервале плотностей тока имеет место прямолинейная зависимость между током и потенциалом. На поляризационной кривой кислородного электрода (кривая 2) в области малых плотностей тока наблюдается участок со значительной поляризуемостью. К гидрофильным электродам следует отнести также электроды из пористой пластмассы. Их основу составляет пористая металлизированная поливинилхлоридная пленка, на одну сторону которой наносится активный слой.

Электроды с регулярной структурой. Определенный теоретический и практический интерес представляют электроды с регулярной структурой пор, имеющих пра-

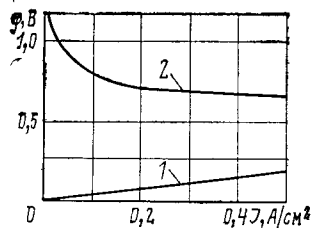


Рис. 3.2. Типичные поляризационные кривые металлокерамических водородного 1 и кислородного 2 электродов. Водородный электрод — никелевый, пропитанный платиной; кислородный электрод — серебряный.

вильную геометрическую форму [3.6]. Электроды с упорядоченной пористой структурой обладают рядом преимуществ по сравнению с электродами, приготовляемыми металлокерамическим способом из порошков: прямые и одинаковые поры позволяют снизить поляризуемость электродов, вызываемую изменением концентрации электролита в порах, и с ними легче осуществить отвод продуктов реакции, чем в случае пор с произвольными размерами и формой. Из-за лучшего использования объема и массы электродов реализуются наиболее высокие удельные показатели (мощность на единицу объема и массы электродов): катализатор используется наиболее полно, поскольку он наносится на эффективно работающую поверхность электрода.

Исследовались электроды с коническими порами из металлического никеля, покрытого золотом (кислородный электрод) и палладием (водородный электрод). В случае электродов толщиной 1,5 мм с цилиндрическими порами (8800 пор на 2 см²) при использовании в качестве электролита 30%-ного раствора КОН при 90 °С и напряжении на ТЭ 0,57 В плотность тока составляла 0,1 А/см², что соответствует 10 кг/кВт (при учете массы только самих электродов).

Электроды с регулярной структурой могут быть реализованы методами сборки микротрубок, электроформовки и утолщения сеток.

Создание пористых электродов с регулярной структурой является, несомненно, технологически трудной задачей. Наиболее доступный вариант электродов с пористой регулярной структурой предложен в [3.7]. Они приготовлены металлокерамическим способом (без применения порообразователей) из порошка никеля узкой фракции, состоящего из укрупненных частиц шаровидной формы, отличающихся по размеру не более чем на 10% среднего арифметического. Запорный слой состоял из частиц диаметром до 20 мкм. Давление прессования и температура спекания были выбраны с расчетом минимальной деформации частиц и соответствующей механической прочности основы электрода.

Пористый электрод с регулярной структурой, образованный из частиц сферической формы, может являться моделью, с помощью которой можно достаточно определенно характеризовать теоретические и экспериментальные особенности протекания электродных про-

цессов в пористых электродах. В практическом отношении изготовление пористых электродов с регулярной структурой пор из порошков со сферической формой частиц (без применения порообразователей) по сравнению с обычной технологией (с использованием порообразователей) имеет то преимущество, что в этом случае обеспечивается приготовление электродов с более воспроизводимыми токовыми характеристиками.

Гидрофобизированные электроды

В газодиффузионных гидрофобизированных электродах граница раздела электрод—электролит—газ создается с помощью введения гидрофобного вещества. Существует несколько типов пористых гидрофобизированных электродов различной конструкции, которые могут использоваться с жидким и связанным электролитом, а также в расплавах. Принципиальная особенность таких электродов заключается в том, что устойчивая граница раздела между газовой и жидкой фазами внутри электрода определяется различным характером смачивания катализатора и гидрофобной основы. Активным слоем электрод обращен в электролит, гидрофобной основой — в сторону газа. Если ни со стороны газа, ни со стороны электролита нет избыточного давления, то электролит с помощью капиллярных сил всасывается в мелкие поры катализатора; однако активный слой оказывается смоченным электролитом не полностью, гидрофобные частицы в активном слое не смачиваются электролитом, таким образом, по всей толщине активного слоя создаются поры, заполненные газом. Эти поры и обеспечивают беспрепятственный подвод реагирующего газа ко всем частицам катализатора. Пористая основа в силу своей гидрофобности также не смачивается электролитом. Более того, даже при некотором повышении давления электролита он не проникает в глубь гидрофобной основы, а удерживается силами капиллярного отталкивания на ее границе. Давление, которое выдерживает гидрофобная основа, тем меньше, чем меньше поры в этой основе, и определяется соотношением

$$p = \frac{2\sigma \cos \theta}{r}$$

В качестве гидрофобизатора и одновременно связующего элемента, добавляемого к катализатору, применяется фторопласт или полиэтилен. Основой электрода, на которую наносится гидрофобизированный катализатор, служит металлическая сетка, а также пористая угольная или фторопластовая подложки. Схемы двух основных типов электродов представлены на рис. 3.3. В электроде первого типа (рис. 3.3.а) запорным слоем является мелкопористая гидрофильная металлокерамическая подложка, а пористый гидрофобный слой обеспечивает подачу газа внутрь гидрофобизированного катализатора. В электроде второго типа (рис. 3.3.б) запорный слой как таковой отсутствует и его функции выполняет более гидрофильный наружный слой катализатора. Таким образом, легко видеть, что для электродов обоих типов характерно постепенное увеличение степени гидрофобности по мере перехода от электролита к газу.

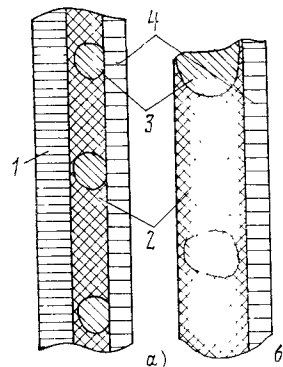


Рис. 3.3. Схемы гидрофобизированных электродов.

1 — пористая гидрофильная подложка; 2 — активный слой; 3 — металлическая сетка; 4 — пористый гидрофобный слой.

Использование в качестве активного слоя высокодисперсных катализаторов на основе платиновых металлов в смеси с гидрофобизатором позволило получить хорошие электрохимические характеристики в слоях толщиной 20—50 мкм. Толщина даже наиболее активных гидрофильных металлокерамических электродов на порядок выше. Другим существенным отличием электродов с гидрофобизированным катализатором от гидрофильных газодиффузионных электродов является практическое отсутствие зависимости электрохимической активности от перепада давления. Это свойство гидрофобных электродов весьма важно в практическом отношении, так как, с одной стороны, повышает надежность элемента, а с другой — применение низких перепадов давления (около 10 кПа) открывает возможность использования воздуха вместо чистого кислорода.

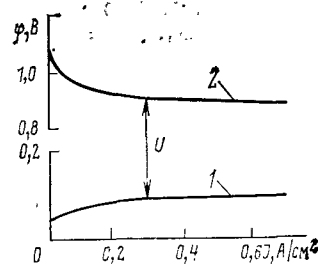


Рис. 3.4. Поляризационные кривые водородного (1) и кислородного (2) электродов с гидрофобизированным катализатором.

На рис. 3.4 приведены характерные поляризационные кривые для водородного и кислородного гидрофобизированных электродов. Как и в случае гидрофильных газодиффузионных электродов, поляризационная кривая для водородного электрода в широком интервале плотностей тока представляет собой прямую. Для кислородного электрода характерна значительная поляризуемость в области малых плотностей тока.

3.1.4. Непористый водородный электрод

В качестве водородного электрода может служить фольга из палладий-серебряного [25% (ат.)] сплава, через которую H_2 диффундирует с приемлемыми скоростями [3.1]. Однако для любой фольги при заданных условиях существует предельный анодный ток, определяемый ее диффузионным сопротивлением. Поэтому высокие плотности тока могут быть получены только при использовании очень тонкой фольги (около 50 мкм) или при повышенных (более 200 °С) температурах. Существенный недостаток подобных электродов — малый ресурс работы из-за отравления примесями в газе, к которым они очень чувствительны.

3.1.5. Порошковые и суспензионные электроды

В некоторых конструкциях водородно-кислородных ТЭ отсутствуют газовые камеры. В некоторых ТЭ использовались угольные порошковые электроды. При изготовлении ТЭ пористая пластмассовая диафрагма типа «Порвик М» (Porgvic M), пропитанная щелочным электролитом, помещалась между двумя металлическими пластинами. Промежуток толщиной 0,5 мм между этими токоотводящими пластинами и электролитоносителями заполнялся порошком активного угля, содержащего 10% фторопластовой суспензии. Газ подавался с торца каждого электрода и распределялся по всему

объему катализатора. При толщине электрода 0,25 мм газ распределялся недостаточно равномерно, а при толщине 1 мм возрастали омические потери в слое катализатора. При испытании одного ТЭ была достигнута мощность 450 Вт/м² при напряжении 0,5 В.

На рис. 3.5 представлена принципиальная схема ТЭ с суспензионными электродами. Суспензия порошка катализатора в растворе электролита прокачивалась

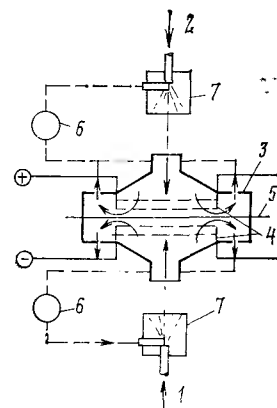


Рис. 3.5. Схема ТЭ с суспензионными электродами.
1 — топливный газ; 2 — окислитель;
3 — элемент; 4 — сетки-токоотводы;
5 — диафрагма; 6 — насос; 7 — адсорбер.

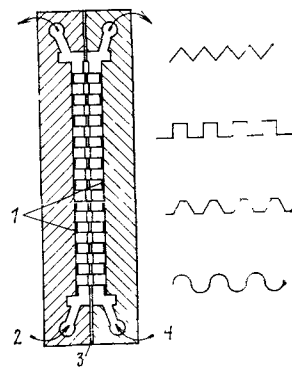


Рис. 3.6. Схема ТЭ с суспензионными электродами и продольным протоком (справа — профили токоотводов).
1 — токоотвод; 2 — суспензия (окислитель+катализатор); 3 — диафрагма; 4 — суспензия (топливо+катализатор).

насосом через адсорбер. В адсорбере эта суспензия продувалась рабочим газом, который адсорбировался на поверхности катализатора. Затем суспензия направлялась непосредственно в ТЭ, в котором вместо электродов есть только сетки-токоотводы, а катодные и анодные пространства разделены диафрагмой, непроницаемой для твердых частиц. При соприкосновении катализатора с сеткой-токоотводом адсорбированные молекулы реагента вступают в электрохимическую реакцию. Затем суспензия возвращается снова в адсорбер.

При другой конструктивной схеме суспензия движется вдоль сплошного гофрированного токоотвода (рис. 3.6). Эта схема обеспечивает достаточную компактность конструкции. В элементах с суспензионными электродами разделены функции электрода катали-

ческой активности и электропроводности. Кроме того, существенно облегчена регенерация катализатора, который в процессе длительной работы постепенно снижает свою активность.

Для водородного электрода в качестве катализатора использовался палладированный уголь, для кислородного — уголь, промотированный серебром. При 40 °С и напряжении на ТЭ 0,6 В плотность тока достигала 0,1 А/см².

3.1.6. Жидкостные электроды

Основное преимущество жидких реагентов (гидразин, аммиак, спирты) по сравнению с газообразными — удобство хранения и транспортировки. В ряде исследований [3.8] подробно рассмотрены конструктивные особенности и механизм действия жидкостных электродов. При работе жидкостных электродов реализуются два способа организации транспорта реагентов и продуктов реакции — это диффузионная подача реагента (а также удаление продукта) и принудительная подача в виде направленного потока. Каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки. Эффективность использования пористых электродов при указанных способах подачи реагентов будет зависеть от соотношения скоростей электрохимической реакции и ввода реагента. На практике представляются возможными три схемы работы пористых электродов в диффузионном режиме подачи реагента:

1. Пористый электрод работает на две стороны.

2. Пористый электрод работает на одну сторону, подача же реагента (удаление продукта) осуществляется с противоположной (неполяризуемой) стороны. В ТЭ крайне нежелательным является присутствие веществ, участвующих в качестве реагента в реакции на одном электроде, в объеме электролита, примыкающем к другому электроду. Это объясняется как возможным побочным распадом реагента, так и его влиянием на протекание электрохимической реакции на втором электроде. Это и определяет интерес к упомянутой схеме.

3. Пористый электрод работает на одну сторону, но подача реагента и удаление продукта производятся с обеих сторон. Такая схема дает определенный выигрыш в поляризации электрода.

Представляются возможными две схемы работы пористого электрода в режиме принудительной подачи реагента и удаления продукта:

1) подача реагента производится с фронтальной (поляризуемой) стороны электрода;

2) подача реагента производится с тыльной (неполяризуемой) стороны.

К числу основных характеристик, описывающих электрод и позволяющих получить представление о механизме его работы, относятся распределение концентраций реагента и продукта реакции, интенсивности процесса и поляризации по толщине электрода. Анализ этих параметров и соответствующие расчеты в случае принудительной подачи реагентов показали преимущества схемы тыльной подачи. Действительно, абсолютный выигрыш в поляризации электрода при переходе к фронтальной схеме для большого числа систем мал (вплоть до больших значений коэффициента использования реагента).

Кроме того, возможно ухудшение поляризационной характеристики второго электрода за счет присутствия в его приэлектродном пространстве реагентов, участвующих в реакции на основном электроде, а также падения напряжения на внутреннем сопротивлении диафрагмы (при введении ее в конструкцию ТЭ для предотвращения взаимовлияния электродных процессов).

Более медленный способ подачи реагента (диффузионный) не позволяет уже столь определенно высказаться в пользу схемы фронтальной подачи. Более того, очевидно, что при наличии проводящей диафрагмы, непроницаемой (или слабопроницаемой) для реагентов и продуктов электродной реакции и обладающей сопротивлением, меньшим или равным сопротивлению электрода, схема фронтальной подачи реагента в электрод заведомо позволит с меньшими потерями напряжения более надежно решить задачу пространственного разделения электродных процессов в ТЭ, чем схема тыльной подачи. При отсутствии таких диафрагм вопрос о выборе схемы подачи реагента должен решаться с учетом потерь напряжения на обоих электродах.

3.1.7. Элементы с твердым топливом

Твердое топливо (уголь, металлы) в ЭХГ одновременно служит электродом [3.1]. Элементы с твердым

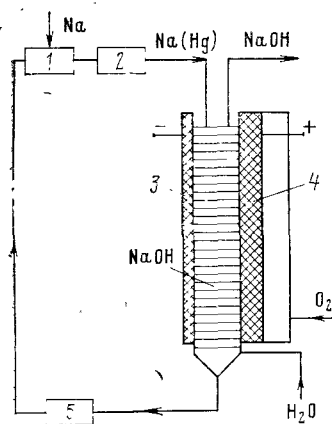


Рис. 3.7. Амальгамно-кислородный ТЭ для электрохимического преобразования щелочных металлов (натрия).

1 — амальгаматор; 2 — теплообменник; 3 — металлический анод с пленкой амальгамы; 4 — пористый диффузионный кислородный электрод; 5 — насос.

топливом не вполне соответствуют определению ТЭ, поскольку расходуемые электроды должны периодически заменяться новыми.

Особое положение занимают ТЭ, в которых твердое топливо, например натрий, используется в виде амальгамы.

Амальгама циркулирует по замкнутому контуру, и к возвратной ртuti по мере расходования топлива добавляется натрий (рис. 3.7).

3.2. НЕКОТОРЫЕ ВЫВОДЫ ИЗ ТЕОРИИ РАБОТЫ ГАЗОДИФфуЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Скорость протекания реакций, диффузионных, миграционных и конвективных процессов определяется свойствами применяемых катализаторов, пористой структурой активного слоя и конструкцией электрода. Если влияние диффузионных и конвекционных процессов на активность электрода невелико, то такой электрод по принятой терминологии работает в активационно-омическом режиме. В этом случае теория учитывает только электрохимическую активность катализатора и его поверхность, электронную и ионную проводимости активного слоя. Следует отметить, что существующие теории пока еще только качественно рассматривают влияние конвективных процессов на активность газодиффузионных электродов и ТЭ в целом, роль которых при больших плотностях тока заметно возрастает. Удельная проводимость порошков катализаторов обычно существенно больше эффективной проводимости электролита в активном слое, и поэтому влиянием ее на активность пренебрегают. У катализаторов окисного типа, активированных углей, металлоподобных и других соединений проводимость может быть сравнима или даже ниже проводимости электролита. При отсутствии

специальных мер для улучшения электронной проводимости активного слоя теория должна учитывать этот параметр.

При выводе уравнений генерации тока в газодиффузионных электродах существуют в основном два подхода. В первом случае рассматривается модель реального электрода с определенной макро- и микропористой структурой. Выводятся уравнения генерирования тока для единичной поры или отдельного зерна катализатора, а затем при простых моделях для активного слоя в целом. Во втором случае электрод рассматривается как гомогенная среда, характеризуемая эффективными параметрами и локальной кинетикой, для которой и выводится уравнение генерации тока. Если элементы структуры, характеризующие неоднородность распределения катализатора, электролита и газа в объеме активного слоя, имеют размеры, меньшие характерных для данного электрода, то обычно возможен переход от модели с определенной пористой структурой к модели гомогенной среды. При этом значения эффективных параметров могут быть вычислены из модели пористой структуры и сравнены с экспериментально определенными значениями [3.5].

3.2.1. Эффективная толщина газодиффузионных электродов

При разработке газодиффузионных электродов количество катализатора в активном слое оптимизируется с точки зрения требований к активности, массо-габаритным характеристикам и стоимости. Ниже подробно рассматривается влияние толщины активного слоя на активность электродов. Использование полученных зависимостей позволяет более тщательно учесть массо-габаритные и стоимостные характеристики и выбрать более удобную для оптимальной толщины технологию формирования активного слоя.

В настоящее время нет общепринятого определения эффективной толщины, хотя смысл, вкладываемый в этот термин различными авторами, примерно одинаков. Условимся за эффективную толщину L_e бесконечно толстого электрода принимать расстояние, на котором плотность тока уменьшается в e раз по сравнению с плотностью тока $J(0)$ у фронтальной поверхности. Найдем выражение этой величины у электродов, работающих в активационно-омическом режиме.

Для плоского газодиффузионного электрода (модель гомогенной среды) распределение потенциала в активном слое описывает уравнение

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{s}{\sigma} J_L(\varphi), \quad (3.3)$$

где s — поверхность единицы объема, см^{-1} ; σ — эффективная удельная проводимость электролита.

Для локальной плотности тока вида

$$J_L(\varphi) = kb \operatorname{sh}(\varphi/b), \quad (3.4)$$

где $kb = 2J_0$, J_0 — плотность тока обмена, решение уравнения (3.3) имеет вид

$$\varphi(x) = 2b \ln \frac{(e^{\varphi_0/2b} + 1) + (e^{\varphi_0/2b} - 1) e^{-x/L}}{(e^{\varphi_0/2b} + 1) - (e^{\varphi_0/2b} - 1) e^{-x/L}}; \quad (3.5)$$

$$J(x) = 2b \sqrt{ks\sigma} \operatorname{sh} \varphi/2b = \frac{2b\sigma}{L} \operatorname{sh} \varphi/2b, \quad (3.6)$$

где $L = \left(\frac{\sigma}{ks}\right)^{1/2} = \left(\frac{\sigma b}{2J_0 s}\right)^{1/2}$ — характерная длина. (3.7)

Данное выше определение L_0 дает дополнительное условие

$$\frac{J(0)}{J(L_0)} = e. \quad (3.8)$$

Из (3.5) — (3.8) можно получить следующее выражение:

$$e^{-L_0/L} = \frac{(e^{\varphi_0/2b} + 1) e [\sqrt{(\operatorname{sh} \varphi_0/2b)^2 e^{-2} + 1} - 1]}{(e^{\varphi_0/2b} + 1) \operatorname{sh} \varphi_0/2b}. \quad (3.9)$$

Логарифмируя (3.9), разлагая в ряд по степени $e^{-\varphi_0/2b}$ и $1/\operatorname{sh} \varphi_0/2b$ и отбрасывая члены второго и большего порядков, получаем, что при $e^{\varphi_0/2b} \gg 1$

$$\frac{L_0}{L} \approx \frac{3,4}{e^{\varphi_0/2b}}. \quad (3.10)$$

Расчет показывает, что при $\varphi_0/2b \geq 8$ значения L_0/L , вычисленные по (3.9) и (3.10), практически совпадают; при $\varphi_0/b < 1$ получаем $L_0 \approx L$. Приведем для некоторых значений поляризации φ_0/b относительную толщину L_0/L , вычисленную по выражению (3.9),

φ_0/b	1	2	4	6	8	12
L_0/L	0,96	0,80	0,41	0,16	0,062	0,0084

Умножая обе части выражения (3.6) на $L_0/3,4b\sigma$, получаем

$$\frac{J(0)L_0}{3,4b\sigma} = \frac{L_0}{1,7L} \operatorname{sh} \varphi_0/2b = f_1(\varphi_0/2b). \quad (3.11)$$

С учетом (3.10) видно, что при $e^{\varphi_0/2b} \ll 1$

$$J(0)L_0 = 3,4b\sigma. \quad (3.12)$$

На рис. 3.8 приведен полный график функции $f_1(\varphi_0/2b)$. В табл. 3.1 приведены значения L_0 , рассчитан-

Таблица 3.1. Эффективная толщина кислородного электрода при различных значениях плотности тока и эффективной проводимости электролита

σ , См/м	L_0 , см ($b = 0,02$ В), при $J(0)$, А/см ²		
	0,1	0,3	1,0
30	0,2	0,07	0,02
10	0,07	0,02	0,007
3	0,02	0,007	0,002

ные по формуле (3.12), для ряда значений плотности тока и проводимости электролита.

Приведенные в таблице значения эффективной проводимости характерны для реальных электродов в 7—9 н. КОН, 80°C, с гидрофобизированным и гидрофильным активным слоем, для которых значения σ лежат в интервале (3—30%) от J_0 . Так как формула (3.12) верна при $\varphi_0/b \geq 8$, то полученные значения L_0 характерны для кислородных электродов, для которых указанные в таблице плотности тока достигаются при значительной поляризации. При плотности тока 0,1 А/см² для реальных электродов L_0 лежит между 200—700 мкм. При плотности активного слоя с платиновой чернью $\rho = (1+2) \cdot 10^3$ кг/м³ такие L_0 соответствуют 20—140 мг Pt/см².

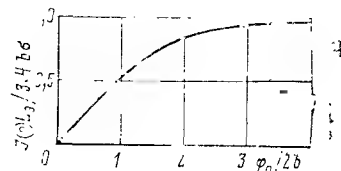


Рис. 3.8. График функции $J(0)L_0/3,4b\sigma = f_1(\varphi_0/2b)$.

3.2.2. Зависимость активности водородных и кислородных электродов от толщины

Водородный электрод

Активные водородные электроды обычно работают в области малых поляризаций, где $\varphi_0/b \leq 1$;

$$b = 2RT/N \approx 60 \text{ мВ.} \quad (3.13)$$

При малых значениях поляризации выражение (3.4) для локальной кинетики приобретает простой вид

$$J_L = 2J_0\varphi/b. \quad (3.14)$$

Уравнение потенциала (3.3) записывается в виде

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{\varphi}{L^2}, \quad (3.15)$$

решение которого для электрода бесконечной толщины

$$\varphi(x) = \varphi_0 e^{-x/L}; \quad (3.16)$$

$$J(x) = \sigma\varphi(x)/L \text{ и } J(0) = \sigma\varphi_0/L \quad (3.17)$$

и конечной толщины

$$J_\delta = \frac{\sigma\varphi_0}{L} \text{th } \delta/L. \quad (3.18)$$

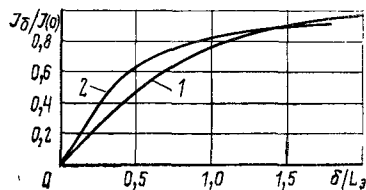


Рис. 3.9. Зависимость активности электродов от толщины.

1 — водородный электрод (при малых значениях поляризации); 2 — кислородный электрод (при больших значениях поляризации).

$$J_\delta/J(0) = \text{th } \delta/L. \quad (3.19)$$

Кислородный электрод

Ток обмена у катализаторов кислородного электрода (Pt, Ag и др.) на 4—6 порядков ниже, чем у катализаторов электроокисления водорода. Вследствие этого кислородные электроды достигают практически значимых плотностей тока ($J > 50\text{--}100 \text{ мА/см}^2$) при больших

поляризациях ($\varphi_0/b > 5\text{--}7$). Для области больших поляризаций ($e^{\varphi_0/2b} \gg 1$) получены решения [3.9] уравнения (3.3) при нелинейном виде локальной плотности тока (3.4), связывающие поляризацию фронтальной φ_0 и тыльной φ_δ сторон с толщиной электрода δ

$$J_\delta = (2b\sigma J_0 s)^{1/2} (e^{\varphi_0/b} - e^{\varphi_\delta/b})^{1/2}; \quad (3.20)$$

$$e^{-\varphi_\delta/2b} \text{arctg} [e^{\varphi_0/b - \varphi_\delta/b} - 1]^{1/2} = \frac{\delta}{2L}. \quad (3.21)$$

Преобразуем (3.20) и (3.21) в форму, удобную для получения зависимости активности электрода от толщины. При $e^{\varphi_0/2b} \gg 1$ из (3.6) получаем

$$J(0) = \frac{b\sigma}{L} e^{\varphi_0/2b}. \quad (3.22)$$

Обозначим $\varphi_0/b - \varphi_\delta/b = \Delta\varphi/b$, и из (3.20) и (3.22) получим

$$J_\delta/J(0) = (1 - e^{-\Delta\varphi/b})^{1/2}, \quad (3.23)$$

а из (3.21), используя (3.10), получим

$$e^{\Delta\varphi/2b} \text{arctg} (e^{\Delta\varphi/b} - 1)^{1/2} = 1,7\delta/L_3. \quad (3.24)$$

Выражения (3.23) и (3.24) могут быть легко использованы для построения графика зависимости относительной активности $J_\delta/J(0)$ от относительной толщины δ/L_3 , приведенного на рис. 3.9. Для этого, задавая определенные значения $\Delta\varphi/b = 0,5; 1; 2$ и т. д., из (3.23) и (3.24) получим соответствующие ряды значений $J_\delta/J(0)$ и δ/L_3 , необходимые для построения графика.

Из графиков, приведенных на рис. 3.9, следует, что при толщине активного слоя газодиффузионного электрода, равной эффективной толщине, активность достигает 0,75—0,82 активности бесконечно толстого электрода при той же поляризации. Учитывая, что этот вывод получен при малых и больших поляризациях, есть все основания предположить, что он верен во всем интервале поляризаций при условии соответствия локальной плотности тока выражению (3.4).

Эффективность использования катализатора

В ряде работ активность электродов оценивается током, приходящимся на единицу массы катализатора при определенной поляризации.

Сравнение таких характеристик у различных электродов позволяет оценить эффективность использования в них катализаторов, что особенно важно в случае драгоценных металлов. Эффективность зависит от параметров активного слоя, в том числе от толщины. С увеличением толщины эффективность использования катализатора уменьшается, стремясь к нулю. Для получения количественных характеристик определим эффективность Q как отношение плотности тока, генерируемого электродом, к плотности тока, вычисленной по выражению для локальной кинетики,

$$Q = \frac{J_\delta}{J_n(\varphi_0) \delta s} = \frac{J_\delta}{\left(\frac{\partial J}{\partial \delta}\right)_{\delta=0} \delta} \quad (3.25)$$

Из выражения (3.25) и графиков зависимости активности от толщины (рис. 3.9) можно определить Q для любой толщины. Видно, что $Q \approx 1$ при $\delta/L_0 < 0,5$ для водородного и кислородного электродов. Вычислим Q для случая $\delta = L_0$. Для водородного электрода, используя выражения (3.14), (3.18) и (3.7), получаем $Q_{\delta=L_0} = \text{th}(1) = 0,75$.

Для кислородного электрода, используя (3.4), (3.6) и (3.10) и то, что согласно рис. 3.9 $J_{\delta=L_0} = 0,82 J(0)$, получаем $Q_{\delta=L_0} = 0,48$.

Из приведенных выше данных следует, что при $\delta = L_0$ активности водородного и кислородного электродов близки к активности идеального электрода такой же толщины, которая определяется только локальной кинетикой и количеством катализатора. Однако далее с увеличением толщины активность реальных электродов возрастает в 1,3—2 раза, а у идеальных электродов растёт пропорционально толщине.

3.2.3. Активность электродов с регулярной и изотропной структурой

При анализе свойств газодиффузионных электродов структура активного слоя представляется часто регулярной в виде, например, периодически распределенных в

массе катализатора газовых пор в форме цилиндров или узких щелей. При этом размер пор и расстояние между ними обеспечивают отсутствие диффузионных потерь.

В реальных электродах снижение диффузионных потерь достигается созданием активного слоя с изотропной системой гидрофильных или гидрофобных газоподводящих пор и уменьшением размера гранул катализатора, заполненных электролитом. Создание эффективной системы газовых пор приводит к значительному снижению эффективной удельной проводимости электролита σ вплоть до $(2-3\%) \sigma_0$, в то время как значение σ для такого же электрода, полностью заполненного электролитом, достигает $(40-70\%) \sigma_0$. Принципиальное же различие между электродами с анизотропной (регулярной) и изотропной структурами заключается в различной зависимости $\sigma = f(\epsilon_{ж})$, где $\epsilon_{ж}$ — жидкостная пористость. Так, для регулярной структуры $\sigma = \sigma_0 \epsilon_{ж}$, а для изотропной $\sigma = \sigma_0 \epsilon_{ж}^2$ (закон Арчи). При определенном отношении между эффективными параметрами активного слоя электрод с изотропной или анизотропной структурой будет иметь максимальную активность. Получим для этого случая соотношение между эффективными параметрами, что даст возможность сравнить активность реальных электродов с активностью электродов с оптимальной структурой, обеспечивающей при выбранном катализаторе максимальную активность. Для анизотропной структуры $\sigma = \sigma_0 \epsilon_{ж}$, $s = s_0(1 - \epsilon_r - \epsilon_{ж})$, где $s_0 = s_y$ (см²/г) ρ_k , ρ_k — истинная плотность катализатора, ϵ_r — газовая пористость. Отсюда получаем

$$\frac{\sigma s}{\sigma_0 s_0} = \epsilon_{ж} (1 - \epsilon_{ж} - \epsilon_r).$$

Максимальная активность достигается при максимальном значении произведения σs , равном

$$\left(\frac{\sigma s}{\sigma_0 s_0}\right)_{max} = \left(\frac{1 - \epsilon_r}{2}\right)^2 \quad (3.26)$$

при

$$\epsilon_{ж} = (1 - \epsilon_r)/2. \quad (3.26a)$$

Для изотропной структуры $\sigma = \sigma_0 \epsilon_{ж}^2$, $s = s_0(1 - \epsilon_r - \epsilon_{ж})$ и максимальное значение произведения σs

$$\left(\frac{\sigma s}{\sigma_0 s_0}\right)_{max} = 4 \left(\frac{1 - \epsilon_r}{3}\right)^3 \quad (3.27)$$

Таблица 3.2 Значение эффективных параметров в активном слое с оптимальной анизотропной и изотропной структурами при различной газовой пористости

Эффективные параметры	Анизотропная структура			Изотропная структура			Экспериментальные данные	
ε_r	0	0,25	0,5	0	0,25	0,5	0,63*	**
$\varepsilon_{ж}$	0,5	0,375	0,25	0,66	0,5	0,33	0,31	0,22
s/s_0	0,5	0,375	0,25	0,33	0,25	0,17	0,06	0,08
σ/σ_0	0,5	0,375	0,25	0,44	0,25	0,11	0,1	0,05
$s\sigma/s_0\sigma_0$	0,25	0,14	0,06	0,15	0,06	0,02	0,006	0,004

* Гидрофобизированный электрод с платиновой чернью при 35% фторопласта; σ вычислена по формуле $\sigma = \sigma_0 \varepsilon_{ж}^2$; $\varepsilon_{ж}$ по-видимому, завышена.

** Электрод с никелевым катализатором, $s_y = 10 \text{ м}^2/\text{г}$, 10% фторопласта. Экспериментально определены s_y , s_0 , σ ; $\varepsilon_{ж}$ вычислена по формуле $\varepsilon_{ж} = (\sigma/\sigma_0)^{1/2}$.

при

$$\varepsilon_{ж} = 2(1 - \varepsilon_r)/3. \quad (3.27a)$$

В табл. 3.2 сравниваются значения σ и s в электродах с оптимальной изотропной и анизотропной структурами при различных значениях газовой пористости. В таблицу включены также экспериментально определенные значения σ и s для реальных электродов. При использовании выражений (3.26) и (3.27) для оптимизации структуры реальных электродов, содержащих неактивные компоненты (асбест, фторопласт и др.), их объем необходимо включать в газовую пористость.

Электрод с оптимальной анизотропной структурой при $\varepsilon_r = 0$ является максимально активным для данного катализатора электродом. Однако создание такой структуры практически невозможно. Поэтому для оценки оптимальности структур реальных электродов их параметры целесообразно сравнивать с параметрами изотропной модели при $\varepsilon_r = 0,25 \div 0,5$.

Оценим активность водородных и кислородных электродов с оптимальной структурой для ряда встречающихся на практике значений s , σ и J_0 . Активность водородных электродов, используя формулу (3.17), представим в виде

$$\lg \frac{\varphi}{J} = \lg a_{H_2} + 0,5 \lg \frac{s_1 \sigma_1 J_{01}}{s_2 \sigma_2 J_{02}}, \quad (3.28)$$

где φ в вольтах; J в $\text{А}/\text{см}^2$; a_{H_2} в $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$.

Активность кислородного электрода, используя формулу (3.22), представим в виде

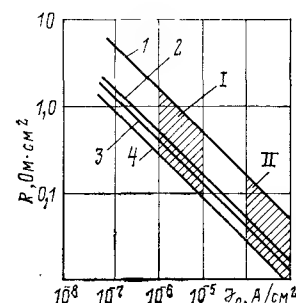
$$\varphi = a_{O_2} + 2,31 \lg \frac{s_1 \sigma_1 J_{01}}{s_2 \sigma_2 J_{02}}, \quad (3.29)$$

$$\text{где } a_{H_2} = \left(\frac{b}{2s_1 \sigma_1 J_{01}} \right)^{1/2}; \quad a_{O_2} = 2,31 \lg \frac{J^2(0)^2}{2b J_{01} s_1 \sigma_1}.$$

Значения a_{H_2} , a_{O_2} примем для расчета равными активности электродов с оптимальной изотропной структурой при $\varepsilon_r = 0,25$, $J_{01} = 10^{-5} \text{ А}/\text{см}^2$ и $b = 60 \text{ мВ}$ — для водородного электрода и $J_{01} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ А}/\text{см}^2$ и $b = 2RT/3N =$

Рис. 3.10. Активность водородных электродов при различных значениях эффективных параметров.

1 — $\sigma = 3 \text{ См}/\text{м}$; $s = 4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$; 2 — $\sigma = 30 \text{ См}/\text{м}$; $s = 4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$; 3 — электрод с оптимальной изотропной структурой, $\sigma = 25 \text{ См}/\text{м}$; $\varepsilon_r = 0,25$; $s = 7,5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ ($s_0 = 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$); 4 — электрод с оптимальной анизотропной структурой, $\varepsilon_r = 0,25$; $\sigma = 37 \text{ См}/\text{м}$; $s = 11,2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ ($s_0 = 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$); I — область активности электродов с никелем Ренея; II — область активности электродов с платиновыми катализаторами.



$= 20 \text{ мВ}$ — для кислородного электрода; $\sigma_0 = 100 \text{ См}/\text{м}$ и $s_0 = 3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$. Остальные параметры возьмем из табл. 3.2. В формулах (3.28), (3.29) индекс 1 относится к параметрам электродов с оптимальной изотропной структурой, а индекс 2 — к параметрам электродов, активность которого определяется. Вышеуказанные значения токов обмена характерны для скелетного никелевого и платинового катализаторов соответственно при 90°С , а значение s_0 — для этих же катализаторов при $s_y = 30 \text{ м}^2/\text{г}$ (никель Ренея) и $15 \text{ м}^2/\text{г}$ (платиновая чернь). Данные расчета активности электродов представлены в виде графиков на рис. 3.10 и 3.11. На рисунках приведены графики, характеризующие уровень активности

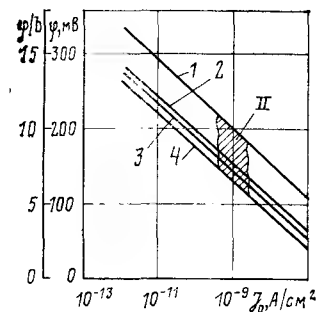


Рис. 3.11. То же что и рис. 3.10 кислородных электродов $J(0) = 0,1 \text{ А}/\text{см}^2$. Обозначения — см. рис. 3.10.

электродов с $s=4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ и $\sigma=30$ и 3 См/м . Такая поверхность характеризует средний уровень для ряда реальных электродов, использующих катализаторы с $s_y \approx 20+30 \text{ м}^2/\text{г}$, при их плотности в активном слое $\rho=(1+2) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а интервал проводимости охватывает практически все реальные значения.

3.2.4. Влияние диффузии газов на активность электродов

В реальных электродах обнаруживается диффузия газа как через пленку электролита в газовых порах, так и по электролиту, заполняющему зерно катализатора. Рассмотрим некоторые зависимости, полезные при анализе степени влияния диффузионных потерь на активность реальных электродов.

Представим активный слой в виде упакованных сферических гранул катализатора, пропитанных электролитом, а поры между гранулами — заполненными газом. Влияние диффузии газа через пленку электролита к поверхности гранулы катализатора будем считать незначительными. Уравнение для потока газа (уравнение непрерывности) в гранулу катализатора в полярных координатах имеет вид

$$\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} = \frac{sJ_{\pi}(C, \eta)}{DnF}. \quad (3.30)$$

Рассмотрим решение (3.30) для локальной кинетики вида

$$J_{\pi}(\eta, C) = J_0 \left(\frac{C}{C_0} e^{\eta} - e^{-\eta} \right), \quad (3.31)$$

где $\eta = \varphi/b$ — безразмерное значение поляризации.

Введя обозначения параметров

$$L_D = L_0 e^{-\eta/2} = \left(\frac{DnFC_0 e^{-\eta}}{sJ_0} \right)^{1/2} \quad \text{и} \quad \Pi = \frac{R}{L_D}, \quad (3.32)$$

решение (3.30) получим в следующем виде:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{2R \operatorname{sh} \eta \operatorname{sh} (\Pi r/R) e^{-\eta}}{r \operatorname{sh} \Pi} - e^{-2\eta}, \quad (3.33)$$

$$I = 8\pi DRC_0 nF \operatorname{sh} \eta e^{-\eta} \left(\frac{\Pi}{\operatorname{th} \Pi} - 1 \right); \quad (3.34)$$

$$\tau = \frac{3}{\Pi^2} \left(\frac{\Pi}{\operatorname{th} \Pi} - 1 \right). \quad (3.35)$$

Здесь C/C_0 — распределение концентрации газа по грануле катализатора; I — ток, генерируемый гранулой, и τ — фактор эффективности, равный отношению I к току, вычисленному в предположении отсутствия диффузионных потерь ($C=C_0$),

$$\text{т. е. } \tau = \frac{I}{\pi R^3 s J_0 (e^{\eta} - e^{-\eta})/3}.$$

Для кинетики вида $J_{\pi} = k\eta$ решения уравнения (3.30) совпадают с (3.35). Параметр Π показывает, во сколько раз радиус R гранулы катализатора больше характерной диффузионной длины L_D . Из выражения (3.35) видно, что $\tau \approx 3/\Pi$ при $\Pi \gg 1$ ($\Pi \geq 10$). При $\Pi \leq 2$ значение τ близко к единице.

$\Pi = R/L_D$	0,5	1	2	3	10	30
τ	1	0,93	0,75	0,66	0,27	0,1

Из выражений для L_D и τ видно, что при малых значениях поляризации ($e^{-\eta/2} \approx 1$) значение τ не зависит от поляризации. В этом случае выражение для активности гранулы можно представить в виде

$$I = 4\pi R^3 s J_D \cdot 2\eta/3, \quad (3.36)$$

где $J_D = J_0 \tau$, и для активности электрода применять формулы, полученные для водородного электрода в активационно-омическом режиме, в которые вместо J_0 подставлять значение J_D . В области больших значений Π и η ($\Pi \gg 1$ и $e^{\eta} \gg 1$) активность гранулы можно представить в виде

$$I = 4\pi R^3 s J_D e^{\eta/2}/3, \quad (3.37)$$

где $J_D = 3J_0 L_0^2/R$.

В этом случае для анализа электродов можно применять выражения, полученные для активационно-омического режима, в которых вместо локальной кинетики вида $J_{\pi} = J_0 e^{\eta}$ необходимо использовать выражение $J_{\pi} = J_D e^{\eta/2}$, т. е. плотность тока обмена J_0 заменить на J_D и значение b увеличить в 2 раза.

Оценим значения L_D для водородного и кислородного электродов со скелетным никелевым и платиновым катализаторами. В выражение для L_D входит значение D , которое является эффективным коэффициентом диффузии. Полагая пористую структуру гранулы изо-

тропной, можно принять $D = \varepsilon^2 D_0$, где ε — пористость гранулы; s — рассчитать по формуле $s = s_y \rho (1 - \varepsilon)$. В табл. 3.3 приведены примерные значения коэффициентов, характеризующих скелетный никелевый и платиновый катализаторы, которые использовались для расчета значений L_D .

Таблица 3.3. Примерные значения удельной поверхности s_y , пористости ε и активности J_0 для скелетного никелевого и платинового катализаторов, принятые при расчете L_D

Газ	C , моль/см ³ , 30% КОН, 90°C	D_0 , см ² ·с ⁻¹ , 30% КОН, 90°C	n	Никель Ренея			Платиновая чернь		
				ε	s_y , м ² /г	J_0 , А/см ²	ε	s_y , м ² /г	J_0 , А/см ²
H ₂	$8 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-5}$	2	0,5	30	10^{-5}	0,5	20	10^{-3}
O ₂	$6 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-5}$	4	—	—	—	0,5	20	10^{-9}

Значения L_D в 30%-ном КОН при 90°C составляют для водородного электрода 1 и 0,1 мкм для никеля Ренея и платиновой черни соответственно; для кислородного электрода с платиновой чернью $L_D = 3,2; 1,2; 0,45$ мкм для значений поляризации $\eta = 8; 10$ и 12 соответственно.

3.2.5. Экспериментальные методы определения эффективных параметров и приемы анализа режима работы электродов

Для обоснованного выбора пути улучшения характеристик электрода необходим анализ режима его работы. Сюда входит определение эффективных параметров активного слоя (δ/L_0 , σ , J_0 , s) и установление степени влияния диффузионных процессов. Далее анализируются возможности повышения активности за счет изменения тех или иных параметров. Рассмотрим способ определения относительной толщины δ/L_0 и эффективного сопротивления электролита по поляризации фронтальной φ_0 и тыльной φ_b сторон активного слоя электрода.

Определение σ и δ/L_0 для водородного электрода

Для локальной кинетики вида $J_d = 2J_0 \varphi/b$ решение уравнения потенциала (3.15) для электрода толщиной δ

имеет вид

$$\varphi_0/\varphi_b = \text{ch } \delta/L \quad \text{и} \quad L = L_0. \quad (3.38)$$

Из выражений (3.18) и (3.38) получаем

$$\delta/L_0 = \text{arch } \varphi_0/\varphi_b; \quad (3.39)$$

$$\frac{J_0 R_s}{\varphi_0} = \sqrt{1 - \left(\frac{\varphi_0}{\varphi_b}\right)^2} \text{arch } \varphi_0/\varphi_b, \quad (3.40)$$

где $R_s = \delta/\sigma$ — сопротивление электролита, Ом·см², в слое толщиной δ и площадью 1 см². На рис. 3.12 приведены графики функций (3.39) и (3.40). Для водородного электрода этот метод был впервые развит в [3.11],

где, кроме того, рассматривается возможность разделения активационной и диффузионной составляющих поляризации путем экстраполяции прямолинейного участка гальваностатической кривой включения до пересечения с осью потенциала. При этом ток обмена можно определить по погонянной времени, определенной из этой кривой, и значению двойнослойной емкости. Теоретически возможность выделения диффузионной составляющей поляризации не очевидна, и для

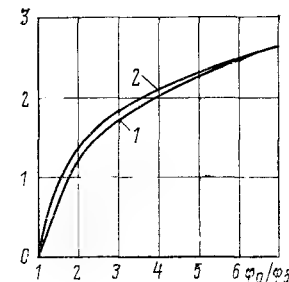


Рис. 3.12. График функций для определения эффективных параметров водородного электрода по отношению поляризаций фронтальной и тыльной сторон.

1 — кривая $J_0 R_s/\varphi_0$; 2 — кривая δ/L .

кривых включения положение «прямолинейного» участка часто связано со скоростью записи. В § 3.2.4 было показано, что при малых поляризациях диффузионные процессы не меняют вида выражений для локальной кинетики и соответственно решений (3.18) и (3.38), а влияние диффузии сказывается только на эффективном токе обмена. Поэтому для определения параметров δ/L_0 и σ для водородных электродов, работающих во внутридиффузионном режиме, можно использовать стационарные значения поляризации. По толщине активного слоя и значениям δ/L и $J_0 R_s/\varphi_0$ определяются σ и L . Далее по значениям L , σ и s , определенной из независимых электрохимических или адсорбционных измерений, вычисля-

ется значение плотности тока обмена J_D . Сравнивая значение J_D со значениями J_0 , определенными на вращающихся электродах или в других экспериментах, можно оценить влияние диффузионных процессов. Некоторую информацию можно получить и по зависимости тока обмена от температуры. Этот вопрос обсуждается в § 3.2.6.

Определение σ и δ/L_0 для кислородных электродов

Из выражений (3.20) и (3.21), вводя для удобства обозначения $\varphi/b = \eta$, $(\varphi_0 - \varphi_\delta)/b = \Delta\eta$ и $\delta/\sigma = R_s$, получаем

$$\frac{J_\delta R_s}{2b} = (e^{\Delta\eta/2} - 1)^{1/2} \operatorname{arctg} (e^{\Delta\eta} - 1)^{1/2}. \quad (3.41)$$

На рис. 3.13 приведены графики функций, построенных в соответствии с выражениями (3.24) и (3.41). При исследовании кислородных электродов сначала целесообразно построить поляризационную кривую в полулогарифмическом масштабе и качественно выделить области, где электрод работает в активационно-омическом и внутридиффузионном режимах. Для внутридиффузионного режима необходимо брать удвоенное значение b . В этом случае также следует иметь в виду, что

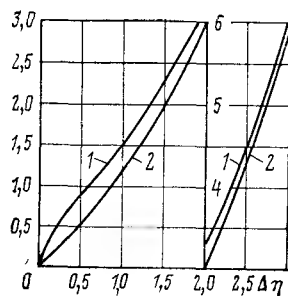


Рис. 3.13. Графики функций для определения эффективных параметров кислородных электродов по разности поляризаций фронтальной и тыльной сторон.

1 — кривая $1.7\delta/L_0$; 2 — кривая $\delta/R_s/2b$.

выражений (3.24) и (3.41) может привести к значительным ошибкам. Для облегчения качественного анализа экспериментальной поляризационной кривой ее целесообразно сопоставить с обобщенным графиком активности кислородного электрода в активационно-омическом режиме. Свойства этого графика рассматриваются ниже.

Обобщенная поляризационная кривая кислородного электрода

Реальные кислородные электроды, особенно с платиновыми катализаторами, работают часто в области нагрузок, где режим работы является переходным от активационного к активационно-омическому. В этой области наклон поляризационной кривой, построенной в полулогарифмическом масштабе, непрерывно меняется от значения $2,3b$ до $2 \cdot 2,3b$. Для построения графика напомним тождество

$$J_\delta(\eta + \Delta\eta) = \frac{J_\delta(\eta) J_\delta(\eta + \Delta\eta) / J(0, \eta + \Delta\eta)}{J_\delta(\eta) / J(0, \eta + \Delta\eta)}. \quad (3.42)$$

Здесь $J(0, \eta)$ и $J_\delta(\eta)$ — активности бесконечно толстого электрода и электрода толщиной δ при поляризации η ; $\Delta\eta$ — приращение поляризации. В соответствии с выражениями (3.10) и (3.22)

$$L_s(\eta + \Delta\eta) = L_s(\eta) e^{-\Delta\eta/2}; \quad (3.43)$$

$$J_\delta(0, \eta + \Delta\eta) = J(0, \eta) e^{\Delta\eta/2}. \quad (3.44)$$

Прологарифмировав (3.42), с учетом (3.43) и (3.44) получим

$$\lg J_\delta(\eta + \Delta\eta) = \lg J_\delta(\eta) + \lg \left[\frac{J_\delta(\eta + \Delta\eta)}{J(0, \eta + \Delta\eta)} : \frac{J_\delta(\eta)}{J(0, \eta)} \right] + 0,435 \frac{\Delta\eta}{2}. \quad (3.45)$$

Выберем на рис. 3.9 одну из точек ($J_\delta/J(0)$, δ/L_0) в качестве начала отсчета. Далее, задавая $\Delta\eta$ ряд значений ($-3, -2, -1, 1, 2, 3, \dots$), получаем в соответствии с (3.43) ряд значений δ/L_0 . Затем по графику на рис. 3.9 определяем ряд значений $J_\delta(\eta + \Delta\eta)/J(0, \eta + \Delta\eta)$ и в соответствии с (3.45) строим график, приняв $\lg J_\delta(\eta) = 0$ (рис. 3.14). За начало отсчета была выбрана точка с $\delta/L_0 = 0,6$. Точкам кривой соответствуют определенные значения δ/L_0 , которые также нанесены на график. Это дает способ совмещения эксперимен-

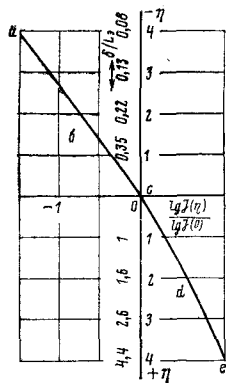


Рис. 3.14. Обобщенная поляризационная кривая кислородного электрода в переходной области — от активационной к активационно-омической.

тального и теоретического графиков при анализе режима работы электродов. Следует обратить внимание, что даже в области с $\delta/L_0 \approx 1$, где активность составляет уже около 80% активности электрода бесконечной толщины, наклон графика составляет всего 1,5–1,6 и лишь

в области $\delta/L_0 \approx 3 \div 4$ наклон приближается к значению 2.

3.2.6. Влияние температуры и концентрации электролита на активность газодиффузионных электродов

Все параметры (J_0 , D , C , σ), кроме s , определяющие активность электродов, зависят от температуры и концентрации электролита. В литературе сравнительно мало данных по зависимости тока обмена от концентрации, и по некоторым данным эта зависимость может быть довольно сильной. Кроме J_0 от концентрации электролита зависят растворимость водорода и кислорода. Так, увеличение концентрации КОН с 0 до 35% уменьшает растворимость газов почти на порядок. Проводимость электролита определяет не только активность электрода, но и омические потери в зазорном слое и межэлектродном зазоре. Поэтому, хотя J_0 и C возрастают с уменьшением концентрации, максимальные характеристики элементов достигаются обычно в 7–9 н. КОН,

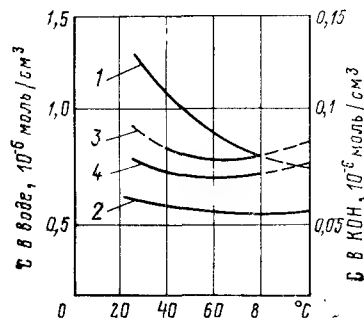


Рис. 3.15. Зависимости растворимости водорода и кислорода от температуры в воде и щелочи [3.43].

1 — растворимость кислорода в воде; 2 — то же в 30%-ном КОН; 3 — растворимость водорода в 30%-ном КОН; 4 — то же в воде.

где проводимость максимальна.

Влияние температуры на активность электродов и ТЭ в целом является важной с практической точки зрения характеристикой. Рассмотрим влияние температуры при различных режимах работы электродов.

В небольшом интервале температур параметры σ , J_0 , D и C можно представить в виде экспоненциальных функций температуры и соответствующих энергий активации. Для интервала 0–100°C или еще более широкого такие функции лишь весьма приближенно описывают зависимости некоторых параметров, например σ , от температуры. Однако такой подход, по-видимому, оправдан, так как он сильно упрощает анализ влияния температуры на активность электродов. Обозначим через Q_{J_0} , Q_σ , Q_{DC} энергии активации для J_0 , σ и произведения DC . На рис. 3.15–3.17 приведены графики зависимости этих параметров от температуры для воды и 30–35%-ного раствора КОН, построенные по данным [3.40 и 3.41]. В области 20–100°C графики DC и σ удовлетворительно описываются экспоненциальными кривыми с энергиями активации $Q_{DC}=20$ для H_2 , $Q_{DC}=19$ для O_2 и Q_σ (30%-ный раствор КОН) = 12 кДж/моль. В часто

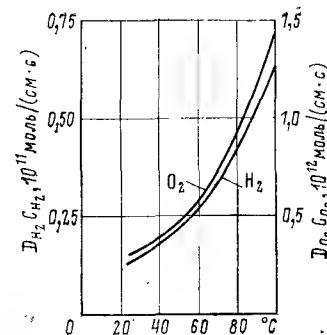
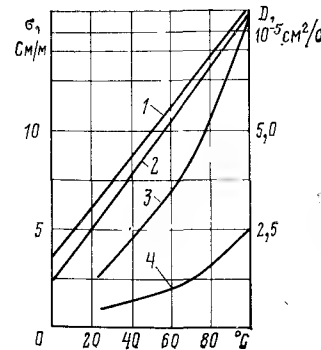


Рис. 3.16. Зависимость произведения DC от температуры в 30%-ном КОН [3.43, 3.44].



встречающихся режимах работы активность электродов описывается аналитическими выражениями, представляющими собой произведения параметров J_0 , C , D , σ в различных степенях (от

Рис. 3.17. Зависимость проводимости электролита и коэффициента диффузии водорода и кислорода от температуры.
1 — σ в 30%-ном КОН; 2 — σ в 40%-ном КОН [3.10]; 3 — D_{H_2} в 35%-ном КОН; 4 — D_{O_2} в 35%-ном КОН [3.44].

Таблица 3.4. Значение эффективной энергии активации для зависимости активности электродов от температуры при разных режимах работы

Режим работы	Выражение для активности J	Энергия активации Q
Активационный	$2J_0 s \delta \operatorname{sh} \varphi / b$	Q_{J_0}
Активационно-омический	$(8J_0 s \delta b)^{1/2} \operatorname{sh} \varphi / 2b$	$(Q_{J_0} + Q_s) / 2$
Внутридиффузионный активационный (тонкий электрод) $\Pi \ll 10, e^{\eta} \gg 1$	$3\delta (DnFCsJ_0)^{1/2} e^{\eta/2} / R$	$(Q_{J_0} + Q_{DC}) / 2$
Внутридиффузионный, активационно-омический (толстый электрод) $\Pi \gg 10, \eta < 1$	$(6s\delta)^{1/2} (sJ_0 DnFC)^{1/4} \eta / R^{1/2}$	$(2Q_s + Q_{J_0} + Q_{DC}) / 4$

1 до $1/4$). В этих случаях, объединив экспоненциальные члены, зависящие от температуры, активность электрода также можно представить в виде экспоненциальной функции температуры с определенной эффективной энергией активации. Наиболее характерные случаи представлены в табл. 3.4.

3.3. ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ КИСЛОРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ВОЗДУХЕ

Применение воздуха вместо чистого кислорода в качестве окислителя в ЭХГ позволяет существенно снизить стоимость соответствующих энергоустановок и генерируемой электроэнергии. Кроме того, при использовании воздуха автоматически отпадает проблема хранения и транспортировки окислителя. Однако при создании топливно-воздушных систем возникает ряд трудностей, главная из которых — разработка высокоэффективного воздушного электрода.

3.3.1. Механизм работы воздушных электродов

Как известно, потенциал воздушного электрода ниже потенциала кислородного электрода вследствие меньшего содержания кислорода. При замене чистого кислорода воздухом меняется механизм транспорта реагента через газовую фазу электрода к активной поверхности

катализатора, и поэтому можно ожидать некоторого отличия в поведении электродов на воздухе по сравнению с поведением в кислороде [3.12—3.14, 3.42].

Активный слой кислородных и воздушных электродов представляет собой смесь частиц катализатора (обычно Pt) и фторопласта (рис. 3.18).

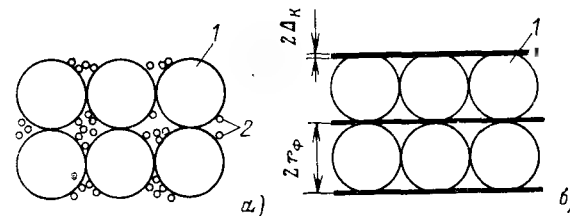


Рис. 3.18 Схематическое изображение реальной (а) и идеализированной (б) структур гидрофобизированного электрода. 1 — зерна гидрофобизатора; 2 — зерна катализатора; $2\Delta_k$ — ширина слоя катализатора; $2r_\phi$ — диаметр зерна гидрофобизатора.

Гипотетический процесс электрохимического восстановления кислорода состоит из следующих стадий: диффузия кислорода в воздушной смеси в глубь электрода; растворение кислорода в электролите, заполняющем гидрофильные слои катализатора; диффузия растворенного кислорода в глубь пористого слоя катализатора, сопровождающаяся электрохимической реакцией. Влияние парциального давления

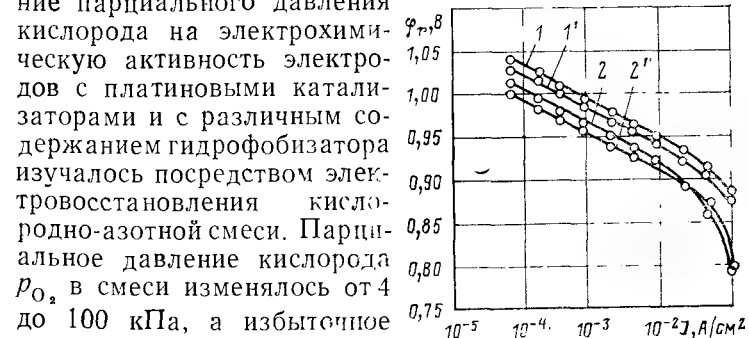


Рис. 3.19. Поляризационные кривые кислородных (1, 1') и воздушных (2, 2') электродов в 7 н. КОН (1, 2) и 5 н. H_2SO_4 (1', 2').

нарных поляризационных кривых в растворах 7 н. КОН и 3 н. H_2SO_4 .

Анализ поляризационных кривых в координатах $\lg J$ показывает, что наклон прямолинейного участка одинаков для воздуха и кислорода, но отклонение от прямолинейной зависимости для воздуха начинается при меньших токах (рис. 3.19). Следовательно, при использовании воздуха, начиная с плотности тока $0,05 \text{ А/см}^2$, возникают значительно большие транспортные затруднения в протекании электроодного процесса, чем в случае чистого кислорода. Сравнение токов при постоянном потенциале для воздуха и кислорода показывает, что в пределах линейного участка ток при данном потенциале в 4–5 раз выше для чистого кислорода, т. е. скорость реакции примерно пропорциональна концентрации кислорода.

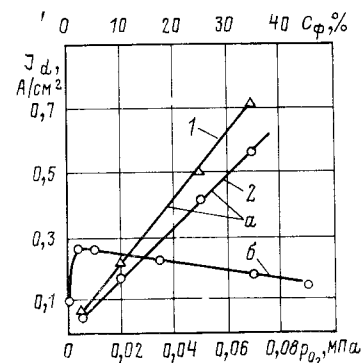


Рис. 3.20. Зависимость предельного тока J_d .

α — от p_{O_2} для $C_f=17\%$ (1) и 35% (2); β — от C_f для воздушного электрода.

J_d от парциального давления кислорода при изменении последнего от 4 до 70 кПа носит прямолинейный характер (рис. 3.20). При переходе к чистому кислороду наблюдается отклонение от линейности в сторону больших значений предельной плотности тока: экстраполяция линейной зависимости на $p_{O_2}=1$ дает значение $J=0,7 \div 0,8 \text{ А/см}^2$, фактически для чистого кислорода предельный ток не достигается при $J=2 \text{ А/см}^2$. Так как перенос реагента в газовой фазе в случае чистого кислорода становится фильтрационным, т. е. значительно более быстрым, чем диффузионный, а механизм переноса в пленке жидкости не меняется, можно полагать, что в случае диффузионного механизма переноса кислорода ($p_{O_2} > 1$) предельный ток на электродах с большим содержанием фторопласта обусловлен затруднениями по переносу в газовой фазе. Дополнительным фактором, увеличива-

ющим J_d для чистого кислорода, может быть значительное разогревание электрода при больших токах.

Предельная плотность тока J_d для воздушных электродов с постоянным количеством платинового катализатора и различным содержанием гидрофобизатора с увеличением последнего резко возрастает, а затем по-

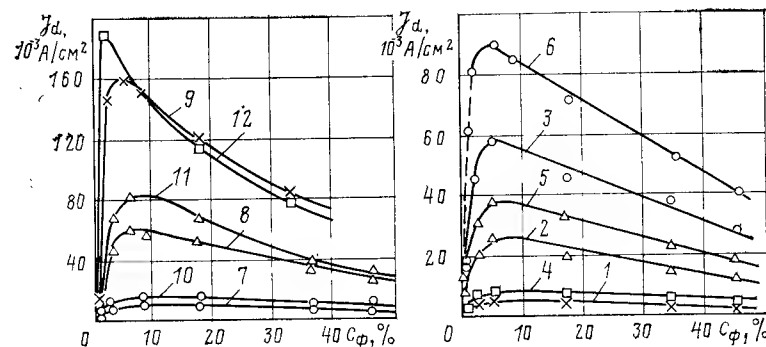


Рис. 3.21. Зависимость активности электродов от C_f в 7 н. КОН при $\phi=0,9 \text{ В}$ и p_{O_2} , равных $0,1 \text{ МПа}$ для кривых 3, 6, 9, 12; $0,02 \text{ МПа}$ для 2, 5, 8, 11; $0,04 \text{ МПа}$ для 1, 4, 7, 10. Содержание платины: 50 г/м^2 для кривых 1–3; 100 г/м^2 для 4–6; 200 г/м^2 для 7–9 и 500 г/м^2 для 10–12.

степенно снижается (рис. 3.20). Максимум на кривой зависимости J_d от C_f находится при $C_f=1,5\%$ (C_f — отношение массы фторопласта в активном слое к массе платины, %) и составляет около $0,27 \text{ А/см}^2$. Наличие резкого максимума можно объяснить следующим образом. В области до максимума предельный ток, по-видимому, обусловлен предельной скоростью диффузии кислорода через пленку жидкости к работающей поверхности катализатора. Рост J_d с увеличением C_f от 0,4 до $1,5\%$ происходит вследствие резкого увеличения поверхности раздела газ — электролит, так как, начиная с $C_f=1,5\%$, наступает область пробоя по газу и газ распределяется более или менее равномерно по толщине. С увеличением количества фторопласта от 1,5 до 45% спад связан с увеличением пути диффузии в газовой фазе, так как, с одной стороны, увеличивается толщина активного слоя, а, с другой стороны, зона реакции перемещается дальше на электролитную сторону из-за снижения эффективной проводимости.

Аналогичная в качественном отношении картина по зависимости J_d от $C_{\text{ф}}$ наблюдается и для парциального давления кислорода 400 Па.

При рассмотрении зависимости J от $C_{\text{ф}}$ для разных p_{O_2} (рис. 3.21) в области умеренных поляризаций можно отметить, что при снижении p_{O_2} , в частности при переходе от чистого кислорода к воздуху, положение максимума электрохимической активности почти не изменяется и соответствует в растворе КОН $C_{\text{ф}}=5\%$. Однако спад тока с увеличением содержания фторопласта выше оптимального становится менее резким, что, очевидно,

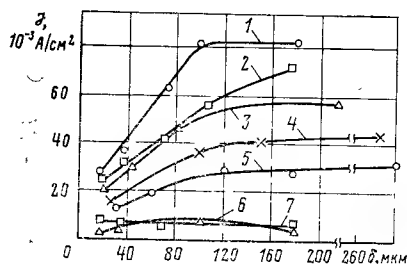


Рис. 3.22. Зависимость общей активности воздушных электродов от эффективной толщины при $\varphi=0,9$ В и различных $C_{\text{ф}}$, %.
1 — 5%; 2 — 1,5%; 3 — 17,5%; 4 — 35%; 5 — 45%; 6 — 0,4%; 7 — 0,1%.

связано со снижением абсолютных потерь значений тока и соответственно омических потерь в электролите, определяющих нисходящую ветвь кривой. При увеличении поляризации наклон нисходящей ветви J_d , $C_{\text{ф}}$ кривых соответственно возрастает.

Все зависимости от p_{O_2} в растворах H_2SO_4 аналогичны полученным в КОН.

Для выяснения особенностей поведения воздушного электрода важное значение имеет пространственное распределение электрохимического процесса по толщине. На рис. 3.22 представлены кривые зависимости общей активности воздушных электродов, различающихся содержанием фторопласта, от толщины. Из рис. 3.22 видно, что воздушные электроды в зависимости от $C_{\text{ф}}$ качественно ведут себя аналогично кислородным, а количественно отличаются тем, что при одинаковой поляризации эффективная толщина δ их заметно выше (примерно в 1,5 раза), что связано с более низкими токами. Если сравнивать электроды с мало отличающейся нагрузкой, то δ при разных p_{O_2} довольно близки. Приведенные на рис. 3.21 кривые зависимости J от $C_{\text{ф}}$ для

разных толщин электродов показывают, что для всех p_{O_2} максимальный эффект при увеличении толщины слоя наблюдается в максимуме зависимости J от $C_{\text{ф}}$. Это означает, что для воздушного электрода, так же как и для кислородного, эффективная толщина электрода максимальна при $C_{\text{ф}}=5\%$.

С увеличением температуры активность воздушных электродов возрастает, причем положение максимума на кривых зависимости J от $C_{\text{ф}}$, как и в случае кислородных электродов, несколько смещается (от $C_{\text{ф}}=5\%$ при 25°C до $C_{\text{ф}}=10\div 12\%$ при 75°C), а спад тока после прохождения максимума становится более плавным. Кажущаяся энергия активации, рассчитанная по уравнению $Q = -R \partial(\ln J) / \partial(1/T)$, колеблется от 2 до 12 кДж/моль, что характерно для транспортной лимитирующей стадии.

Зависимость J от p_{O_2} в области небольших поляризаций (линейных участков тафелевской кривой), а также в области предельных токов носит почти линейный характер (наклон $\lg J / \lg p_{\text{O}_2}$ кривой равен $0,9 - 1$). Линейная зависи-

мость может быть объяснена тем, что электрод работает при малых поляризациях в кинетическом режиме, а в области предельного тока — во внешнедиффузионном режиме. Очевидно, что в промежуточной области будет смешанный режим, обусловленный постепенным переходом от кинетического режима к внутридиффузионному или внутриомическому (наклон 0,5) и, наконец, к внешнедиффузионному. Экспериментальные значения наклона кривых в этой области колеблются от 0,5 до 0,73. Так как точка перехода от одного режима к другому будет очень сильно зависеть от структуры электродов, трудно ожидать хорошего совпадения наклонов при данном φ для разных электродов.

Хотя ряд закономерностей для воздушного электрода имеет тот же характер, что и для кислородного, особенностью воздушного электрода следует считать наличие диффузионных затруднений в газовой фазе гидрофобного и активного слоев, которые наблюдаются и при большом содержании гидрофобизатора, причем в области не только предельного тока, но и умеренных поляризаций.

Основное отличие воздушного гидрофобизированного электрода от кислородного состоит в том, что в воздушном электроде надо учитывать дополнительно еще одну стадию, лимитирующую токообразование, — конечную

скорость массопереноса кислорода в воздушной смеси, заполняющей пористый электрод. В кислородном электроде обычно предполагается, что эта стадия не является определяющей [3.12]. Теория работы воздушного гидрофобизированного электрода в основном подтверждается экспериментами [3.14].

3.3.2. Некоторые типы воздушных электродов

Особенности работы воздушных электродов определяют специфические требования к его структуре. При изготовлении воздушных электродов для ЭХГ со щелочным электролитом в качестве основы используется никелевая подложка. Никелевая сетка с нанесенным на нее пористым никелем пропитывается политетрафторэтиленом, после чего становится гидрофобной. На подложку наносится слой угля, содержащего пластическое связующее, а затем смесь катализатора с углем. Электроды имеют запорный слой из никеля, обращенный к электролиту, и слой угля с газовой стороны. На никелевую подложку наносится также смесь платинового катализатора (не более 50 г/м²) с политетрафторэтиленом. Характеристики этих электродов практически не зависят от перепада давления. Начальная гидрофобность активного слоя позволяет выдерживать без промокания избыточное давление электролита примерно до 10 кПа, однако с течением времени гидрофобность уменьшается. При увеличении температуры с 20 до 80°C плотность тока при напряжении 0,76 В возрастает с 0,08 до 0,135 А/см². На рис. 3.23 изображен воздушный гидрофобизированный электрод, работающий на окружающем воздухе без перепада давления [3.15]. Гидрофобный газопроводящий слой толщиной 1 мм изготовлен из пористого политетрафторэтилена, активный слой толщиной 0,2 мм — смесь угля и политетрафторэтилена. Содержание гидрофобизатора в газопроводящем слое 300, в ра-

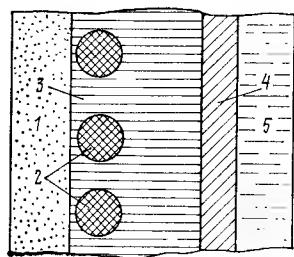


Рис. 3.23. Гидрофобный воздушный электрод.

1 — газ; 2 — сетка; 3 — гидрофобный газопроводящий слой; 4 — смесь угля и гидрофобизированного материала; 5 — электролит.

бочем слое 20 г/м², количество активированного угля 140 г/м². Основные параметры электрода: объемная пористость 0,95 см³/г; удельное сопротивление $0,6 \times 10^{-2}$ Ом·м; радиус пор, соответствующий максимуму функции распределения пор по радиусу, 30 мкм.

Электрод работал в щелочном электролите при комнатной температуре на воздухе без избыточного давления в интервале плотностей тока 0,03—0,2 А/см². Электролит в процессе работы не менялся, заданная концентрация поддерживалась за счет долива воды. Испытания электродов прекращали при увеличении поляризации до $\varphi = -250$ мВ относительно окиснортутного электрода сравнения, а также при появлении капель электролита на газовой стороне электродов (промокание¹). Первоначально на электродах при $\varphi = -140$ мВ реализовалась $J = 0,05$ А/см². Введение серебра (около 10 г/м²) в состав рабочего слоя позволило существенно снизить поляризацию электродов. Срок службы электродов сильно зависит от плотности тока и составляет 5000 ч при $J = 0,1$ А/см², 8000 ч при $J = 0,05$ А/см² и 11 000 ч при $J = 0,03$ А/см². В качестве гидрофобизатора помимо политетрафторэтилена могут быть использованы полиизобутилен и полиэтилен высокого давления.

В ФРГ разработан серебряный катализатор для активации кислородных электродов, промотированный небольшими добавками висмута, никеля, титана. Характеристики электродов, активированных промотированным серебром, резко зависят от парциального давления кислорода, и поэтому для работы этих электродов на воздухе необходимо применение компрессоров, а следовательно, дополнительные затраты энергии. При нанесении промотированного катализатора на носитель — активированный уголь активность воздушных электродов повысилась, однако их стабильность была неудовлетворительной из-за малой коррозионной стойкости носителя.

Задача оптимизации структуры катализатора для воздушного электрода была решена за счет совершенствования технологии его осаждения (увеличение скорости перемешивания, подбор соответствующей концентрации КОН) и введения добавки ртути в количестве 11%. В результате были получены мелкие частицы катализатора с гладкой поверхностью. При работе электродов

¹ Подробно явление промокания рассмотрено в § 3.6.

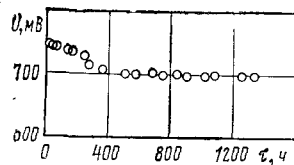


Рис. 3.24. Результаты испытаний ТЭ с воздушным электродом, активированным промотированным серебром с добавкой ртути, $t=80^{\circ}\text{C}$, 6 М КОН; $p=0,127$ МПа.

политетрафторэтилена (23%) и асбеста (0,4%). Максимальной активностью обладали электроды, содержащие 580 г/м^2 промотированного серебра. Водородно-воздушные ТЭ (водородный электрод активирован никелем Ренея) испытывались в течение 1300 ч при плотности тока $0,174 \text{ А/см}^2$ (рис. 3.24). В первые 200—300 ч наблюдалось снижение напряжения на 50 мВ. При дальнейших испытаниях напряжение ТЭ практически не изменялось.

3.3.3. Карбонизация щелочного электролита. Методы очистки воздуха от CO_2

Одной из основных проблем при реализации щелочных систем, использующих воздух, является карбонизация электролита. Карбонизация приводит к снижению электрической проводимости электролита, а также влияет на электрохимические характеристики отдельных электродов, причем существенное значение имеет образование карбонатов в ТЭ. При введении CO_2 в электролит вплоть до концентрации 2 н. образовавшихся карбонатов характеристики ТЭ не менялись, тогда как при пропускании газов непосредственно через катод отмечалось существенное увеличение поляризации при концентрации 0,3—0,4 н. Снижение характеристик определяется разрушением пористой структуры электродов при осаждении карбонатов, сопровождаемом ухудшением газопроницаемости, а также изменением электрохимически активной поверхности. Образование карбонатов происходит вследствие высокого парциального давления CO_2 , адсорбированного на катализаторе, вблизи поверхности раздела газ — жидкость. Карбонаты накапливаются

с катализаторами такой структуры обеспечиваются благоприятные условия для диффузии кислорода через поры, заполненные инертным газом. Это подтверждается очень малой зависимостью характеристик электродов от давления воздуха. Электроды изготовлены путем совместной седиментации катализатора (76,6%),

с катализаторами такой структуры обеспечиваются благоприятные условия для диффузии кислорода через поры, заполненные инертным газом. Это подтверждается очень малой зависимостью характеристик электродов от давления воздуха. Электроды изготовлены путем совместной седиментации катализатора (76,6%),

с в порах, где диффузия в электролит протекает достаточно медленно. Осаждение может быть также связано с высокой концентрацией гидроксильных ионов на катоде при больших плотностях тока и насыщением карбонатами раствора на поверхности раздела при интенсивном испарении электролита, не компенсируемом диффузией из объема. Ионы CO_3^{2-} , участвующие в переносе заряда в электролите к аноду, проникают в поры водородного электрода аналогично ионам OH^- (проникающая способность иона CO_3^{2-} составляет $1/3$ проникающей способности иона OH^-) и там накапливаются. При повышении концентрации карбонаты могут выпадать в осадок непосредственно в порах. На поверхности электрода карбонаты образуют с химически адсорбированным ионом H^+ угольную кислоту, которая затем разлагается с выделением CO_2 . Этот процесс может приводить к разрушению структуры катализатора.

Разнообразные методы обеспечения длительной эксплуатации водородно-воздушных ТЭ со щелочным электролитом могут быть сведены к трем основным вариантам:

1) предварительная очистка воздуха от CO_2 перед подачей его в ЭХГ. Для очистки используются различные вещества (щелочь, натронная известь, моноэтаноламин, ионообменные смолы), применяются специальные схемы регенерации адсорбентов;

2) регенерация электролита с целью удаления образовавшихся карбонатов. При этом используются процессы электролиза и разложения карбонатов на водородном электроде;

3) эксплуатация ЭУ без очистки воздуха с периодической заменой карбонизированного электролита свежим.

Очистка воздуха от CO_2 перед подачей в ЭХГ. Воздух, подаваемый в ЭХГ, барботирует через раствор адсорбента, обычно КОН. Этот метод прост и позволяет использовать в качестве поглотителя электролит ЭХГ. Однако для его реализации требуется значительный расход щелочи, что приводит к ухудшению массо-габаритных показателей системы.

На рис. 3.25 приведена схема воздушной системы. Отфильтрованный воздух подается в батарею через циркуляционный вентилятор и систему для улавливания углекислого газа. Выходящий из ЭХГ воздух проходит

через уловитель углекислого газа, а затем выбрасывается через выхлоп. Такая система циркуляции выбрана с учетом следующих соображений:

1. Прохождение окружающего воздуха с большой скоростью через уловитель CO_2 приводит в большинстве случаев к чрезмерной концентрации жидкости в уловителе CO_2 вследствие уноса паров воды. При повторной циркуляции влажного воздуха через ЭХГ в уловителе достигаются температура и концентрация, близкие к равновесным.

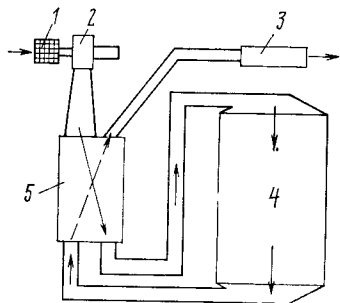


Рис. 3.25. Схема воздушной системы.

1 — воздушный фильтр; 2 — вентилятор; 3 — выход воздуха; 4 — батарея; 5 — очистка воздуха от CO_2 .

2. Серьезным недостатком обычной системы циркуляции воздуха является удаление больших количеств воды, особенно при высокой рабочей температуре. Это приводит к повышению концентрации электролита. Повторная циркуляция водяных паров через уловитель CO_2 делает возможным работу ЭХГ при $90\text{--}100^\circ\text{C}$ без

изменения концентрации. Уловитель CO_2 работает в интервале температур $60\text{--}70^\circ\text{C}$ при постоянной концентрации.

3. Относительная влажность воздуха, входящего в ЭХГ, высока, что препятствует осаждению карбонатов.

Для питания ЭХГ мощностью 5 кВт использовался воздух, в котором содержалось 0,6 моль $\text{CO}_2/\text{ч}$. В качестве поглотителя использовалась гидроокись калия с низким содержанием карбонатов, которая служила электролитом в ЭХГ. Расход гидроокиси калия составил 7,5 л на $250\text{ кВт}\cdot\text{ч}$, т. е. при общей мощности 5 кВт хватало 38 л на 250 ч, после чего производилась замена гидроокиси. Для удаления CO_2 расходуется 500 Вт, т. е. 10% установленной мощности. В дальнейшем эту цифру предполагается значительно снизить за счет совершенствования системы очистки воздуха.

Весьма эффективным поглотителем CO_2 является натронная известь. Оптимальный размер частиц адсорбента с точки зрения обеспечения небольшого гидравлического сопротивления 5—8 мм. При прерывистой нагрузке

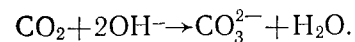
обеспечивается наиболее полное использование поглотителя.

Разработаны методы и аппаратура для удаления CO_2 из воздуха при помощи органических поглотителей — растворов аминоспиртов, которые регенерируют при низкой температуре. Лучшим поглотителем оказался 25%-ный раствор моноэтаноламина. Система включает несколько колонок, в которых происходит поглощение CO_2 , отмывка реагента и регенерация адсорбента при его нагревании. При данном способе очистки могут быть реализованы хорошие массо-габаритные параметры ЭУ. К недостаткам метода следует отнести значительные потери напора в условиях большого расхода при малом давлении воздуха и частичный унос органических поглотителей, которые, попадая в ТЭ, снижают их электрохимические характеристики. В качестве адсорбентов могут быть использованы мембраны из основных анионообменных смол. Мембраны изготовлены из слабощелочных смол с сетчатой макромолекулярной структурой, которые предварительно обрабатывают основаниями (NaOH или NH_4OH), промывают в воде и сушат в атмосфере азота. Входящий в ЭХГ и выходящий из него потоки газа попеременно направляются к мембранам с помощью специальных регуляторов. Каждая мембрана обеспечивает проведение 12 адсорбционно-восстановительных циклов. Производительность аппарата, содержащего 127 г смолы, составляет 2200 л воздуха за каждый цикл.

Регенерация карбонизированного электролита из ЭХГ. Определенная концентрация карбонатов в электролитном контуре поддерживается посредством регенераторов. Регенератор — водородно-кислородный ТЭ, в котором водородный электрод отделен от электролита несколькими мембранами из асбеста и пористого никеля, образующими диффузионный барьер [3.16].

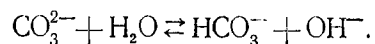
Поступающий в ТЭ с воздухом углекислый газ реагирует с электролитом, образуя карбонаты.

Реакция на воздушном электроде

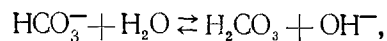


При движении электролита через регенератор карбонатные ионы переходят в гидроксильные и CO_2 , при этом процесс протекает в следующей последовательности — накопление ионов карбонатов в электролите приводит

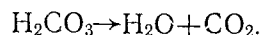
к равновесию:



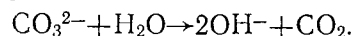
Поскольку на аноде поддерживается низкая концентрация гидроксильных ионов, реакция сдвигается вправо, в сторону образования ионов бикарбоната. Накопление ионов бикарбоната приводит к реакции



причем угольная кислота распадается с образованием воды и углекислого газа:



Суммарная реакция имеет вид



Образующийся углекислый газ выводится при продувке водородных камер.

Низкая концентрация ионов OH^- на аноде, т. е. резкий градиент концентрации между анодом и катодом, реализуется в обычных ТЭ при высоких плотностях тока, а также в регенераторе за счет диффузионных барьеров, препятствующих миграции ионов OH^- от катода к аноду.

Типичная ВАХ регенеративного ТЭ приведена на рис. 3.26. Регенератор работает как обычный ТЭ при токе от 0 до $I_{\text{рег}}$. При $I_{\text{рег}}$ концентрация ионов OH^- возле анода снижается до уровня, при котором начинается удаление CO_2 ; напряжение ТЭ при этом $U_{\text{рег}}$. На том же рис. 3.26 нанесена кривая, характеризующая

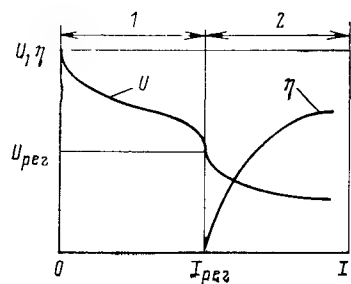


Рис. 3.26. Вольт-амперная характеристика и кривая эффективности регенеративного элемента.

1 — нормальный ТЭ; 2 — область удаления CO_2 .

эффективность ТЭ η , под которой понимается отношение удаленных молекул CO_2 к потребленным молекулам водорода. С увеличением нагрузки в режиме регенерации эффективность растет.

Площадь электродов, достаточная для поддержания заданного уровня карбонатов, составляет 4,5% поверх-

ности электродов ЭХГ. Потребление водорода в регенераторах не превышает 3% общего расхода в ЭХГ при эффективности регенератора $\eta=9\%$.

Деградация характеристик регенераторов в процессе эксплуатации связана с образованием осадка карбоната на аноде вследствие плохого газораспределения.

Удаление карбонатов из электролита может быть осуществлено в электродиализной ячейке. Перед подачей в ЭХГ воздух предварительно очищался раствором KOH , где поглощалось 90% CO_2 . Постоянная концентрация CO_2 в уловителе поддерживалась за счет обработки раствора KOH в электродиализной ячейке. Электролит ЭХГ перед подачей в электродиализатор разбавлялся водой, сконденсированной из воздуха на выходе из ЭХГ. Основной недостаток ЭХГ с электродиализатором — значительная энергоемкость. На удаление CO_2 из воздуха, регенерацию адсорбента и стабилизацию содержания карбонатов в ЭХГ расходуется до 30% общей мощности. Предполагается за счет совершенствования ЭУ снизить этот расход до 10%.

ЭХГ без предварительной очистки воздуха. Известны системы, работающие на воздухе без очистки. В этом случае при снижении характеристик ЭХГ ниже заданных осуществляется полная смена карбонизированного электролита. Время непрерывной работы зависит от эксплуатационных (прежде всего избытка расхода воздуха) и электрических параметров ЭУ. В системе обеспечиваются высокие массо-габаритные характеристики при кратковременной работе, что в ряде случаев является определяющим.

3.3.4. Генераторы с кислым электролитом

Поскольку очистка от карбонатов в случае реализации водородно-воздушных щелочных ЭХГ приводит к их значительному усложнению, определенный интерес представляет разработка ЭХГ с кислым электролитом, которые не нуждаются в очистке воздуха от CO_2 . В качестве электролитов в основном используются серная и фосфорная кислоты, имеющие низкое удельное электрическое сопротивление. Существенное преимущество кислого электролита — нечувствительность к загрязнениям в рабочих газах. Элементы с серной кислотой могут работать при температуре примерно до 80°C . При более высокой температуре возможно восстановление сульфат-

ионов электролита до сульфидов, что приводит к нежелательным побочным реакциям. В ТЭ с фосфорнокислым электролитом допускаются температуры до 150°C. Основной недостаток кислых электролитов — исключительная агрессивность, особенно при повышенных температурах. В связи с этим при изготовлении электродов для ЭХГ с кислым электролитом используются коррозионностойкие материалы — тантал, графит, политетрафторэтилен, а в качестве катализаторов — в основном металлы платиновой группы.

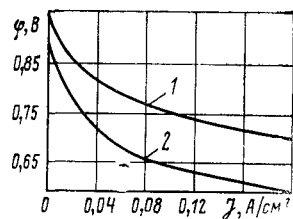


Рис. 3.27. Поляризационные характеристики электродов, содержащих 10 г/м² платины и графит.

1 — кислородный; 2 — воздушный.

Активный слой воздушных электродов ЭХГ с фосфорнокислым электролитом, работающих при 130°C, состоит из платины (соответственно 12 или 30 г/м²), политетрафторэтилена и добавки графита в количестве 1/2 объема платины [3.17]. Активный слой формируетсЯ отдельно, а потом прессуется совместно с подложкой. Поверхность платинового катализатора 28 м²/г, политетрафторэтилена после спекания 12 м²/г. Количество политетрафторэтилена (25%) выбрано с учетом явления промокания и обеспечения необходимой проводимости электродов. На рис. 3.27 приведены поляризационные кривые для электрода, содержащего 10 г/м² платины и графит. Начальные характеристики и стабильность ТЭ с воздушными электродами, содержащими разное количество платины — 12 и 30 г/м², различаются мало. В то же время уменьшение количества катализатора с 30 до 10 г/м² позволяет снизить стоимость воздушных электродов на 1 кВт мощности примерно в 2 раза.

При изготовлении воздушных угольных электродов подложка предварительно обрабатывалась политетрафторэтиленом для увеличения механической прочности и создания необходимой гидрофобности. На эту подложку последовательно наносятся два слоя смеси угля с политетрафторэтиленом, причем первый слой содержит 55% гидрофобизатора, второй — несколько меньше. Общая толщина угольной основы 130 мкм. Электроды активированы платиной (15 г/м²) с модифицирующей и

стабилизирующей добавкой — шпинелью $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Размер кристаллитов платины в электроде 0,3—0,6 нм. Поляризационные характеристики ТЭ с такими электродами (водородный электрод изготовлен идентично) представлены на рис. 3.28. При $j=0,1$ А/см² напряжение водородно-кислородного ТЭ 0,63 В, водородно-воздушного — 0,58 В. Водородно-воздушные ТЭ устойчиво проработали 2000 ч при $j=0,08$ А/см², напряжение во время испытаний было не менее 0,6 В.

Воздушные электроды, не содержащие платинового катализатора, имеют существенно меньшую активность и стабильность.

Следует отметить, что на современном этапе разработок электрические и удельные характеристики ЭХГ с кислым электролитом, а также их срок службы существенно ниже соответствующих параметров щелочных ЭХГ. Однако ЭХГ с кислым электролитом весьма перспективны, поскольку могут перерабатывать конвертированный водород и кислород воздуха без предварительной очистки.

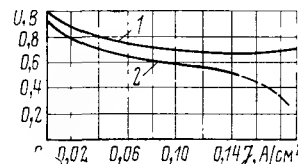


Рис. 3.28. Вольт-амперная характеристика ТЭ с H_3PO_4 ($t = 130^\circ\text{C}$).

1 — $\text{H}_2\text{—O}_2$; 2 — H_2 — воздух.

3.4. КАТАЛИЗАТОРЫ ЭХГ

3.4.1. Состояние вопроса

Прогресс ЭХГ в значительной степени зависит от решения ряда задач разработки и совершенствования катализаторов. Наиболее важными из них являются:

1) повышение стабильности платиновых катализаторов в $\text{H}_2\text{—O}_2$ ТЭ и снижение их содержания до уровня менее 10^{-3} г/см²;

2) разработка эффективных катализаторов для $\text{H}_2\text{—O}_2$ ТЭ на основе недефицитных материалов для щелочного и особенно кислого электролита;

3) существенное повышение активности катализаторов кислородного электрода, без чего невозможна реализация главного преимущества ТЭ — теоретически возможного высокого КПД;

4) разработка эффективных катализаторов для непосредственного электроокисления углеводов.

По прогнозам ведущих специалистов первые две задачи будут успешно решены до 1990 г., решение же двух других потребует значительно большего времени и усилий.

В области теории электрокатализа главной проблемой является, по-видимому, разработка критериев для более целенаправленного поиска электрохимически активных и стабильных соединений, если учесть многообразие неорганических и особенно органических соединений.

Сравнительно скромные успехи двух прошедших десятилетий по сравнению с оптимистическими прогнозами 50-х годов, безусловно, связаны с недостатками существующих теоретических представлений в плане прогнозирования электрокаталитической активности и подбора катализаторов.

Наиболее продвинулись следующие разработки:

1. Катализаторы на основе металлов платиновой группы для щелочного и кислого электролита. Для водородного электрода используются платиновая и платинопалладиевая черни для щелочного электролита, и платиновая чернь со стабилизирующими добавками — для кислого. Для кислородного электрода наиболее стабилен, по последним данным, катализатор на основе золота и платины, хотя длительную стабильность обеспечивает платиновая чернь. Для кислого электролита в режиме выделения кислорода перспективны катализаторы из Pt-Ir и RuO₂.

2. Из недефицитных катализаторов для водородного электрода в щелочном электролите хорошо зарекомендовал себя никель Ренея, в кислом электролите достаточно активным и стабильным является пока лишь карбид вольфрама.

3. Для кислородного и воздушного электродов вместо платины могут быть использованы серебряные катализаторы, которые при соблюдении определенных режимов обеспечивают высокий ресурс.

4. Серьезные успехи достигнуты в разработке и практическом применении в ТЭ высокодисперсных углеродистых катализаторов, активированных добавками платины для кислого и щелочного электролитов и окислами металлов — для щелочного.

Платиновые черни показали длительную работоспособность в элементах «Дженерал электрик» с кислым полимерным электролитом (20—80°C, 8000 ч), в ТЭ

«Энгельгард» с матричным фосфорнокислым электролитом (125°C, примерно 3000 ч), в элементах «Аллис-Чалмерс» и «Пратт энд Уитни» с асбестовым электроносителем (примерно 10 000 ч).

Платина на угле (10—20 г/м²) использовалась в ТЭ «Юнпон карбайд» с матричным фосфорнокислым электролитом (примерно 2000 ч) в ТЭ «Энерджи ресёрч корп.» и других фирм.

Данные о длительно работающих ТЭ с вольфрамовым катализатором на аноде и активированным углем на катоде опубликованы «АЭГ-телефункен» (ФРГ) (примерно 30 000 ч). Наиболее впечатляющие результаты по ТЭ с никелем Ренея и серебряным катализаторами получены фирмой «Сименс» (ФРГ).

За прошедший период было обследовано значительное число неорганических и органических соединений из числа металлоподобных соединений, фаз внедрения, окислов сложного состава и органических комплексов металлов. Не подтвердились прогнозы, основанные на изучении грубодисперсных соединений типа «вольфрамовых бронз». Довольно активными оказались некоторые окисные соединения со структурой шпинели, например NiCo₂O₄. Однако их стабильность пока явно недостаточна. Среди органических катализаторов особое внимание привлекают фталоцианины металлов и металлопорфирины. Прилагаются большие усилия для повышения их коррозионной стойкости.

Большинство из перспективных соединений вышеуказанного типа имеет сравнительно высокое электрическое сопротивление, и их применение возможно лишь с использованием электропроводящих носителей, в качестве которых рекомендуются различные сажи, высокодисперсные угли и другие углеродные материалы.

3.4.2. Основные требования к катализаторам

Электрохимическая активность и стабильность электродов во многом определяются свойствами катализаторов. На первом этапе при подборе катализаторов для ТЭ использовался богатый экспериментальный материал органического катализа и препаративной химии. Для задач этих областей были разработаны такие катализаторы, как платиновая чернь, никель Ренея, серебро Ренея из сплавов Ag-Sa и Ag-Mg, а также платина, нанесенная на высокодисперсный уголь. Конечно, развитие ТЭ

стимулировало многочисленные работы по исследованию этих катализаторов и их дальнейшее совершенствование.

Требования к оптимальной дисперсности и структуре катализаторов для ТЭ и органического катализа имеют существенные различия. Наиболее четко это различие видно на примере нанесенных платиновых катализаторов. В органическом катализе для снижения расхода драгоценных металлов были созданы высокодисперсные платиновые катализаторы на носителях, обладающие благодаря большому разбавлению (0,1—1%) очень высокой удельной поверхностью (100—300 м²/г) и большой нагревостойкостью. В электродах ситуация более сложная. Токообразующие реакции и транспорт веществ протекают в среде электролита, и кроме диффузионного торможения велика роль омических потерь. Для создания активных электродов в первую очередь необходима достаточно высокая удельная поверхность катализатора в единице объема, а не на единицу массы активной составляющей. Поэтому очень разбавленные нанесенные платиновые катализаторы найти широкого применения в ТЭ, по-видимому, не должны. Довольно жесткие требования предъявляются к электрической проводимости катализаторов. Для реализации в электроде возможно большей активности проводимость катализатора (активной массы) должна быть не ниже эффективной проводимости электролита в активном слое, составляющей обычно 1—10% проводимости свободного электролита. Необходимость снижения диффузионных потерь предъявляет вполне определенные требования к размеру и микропористости гранул катализатора и структуре сформированного активного слоя (см. § 3.2).

Активность электрохимических катализаторов оценивается, как известно, плотностью тока обмена J_0 и константой b , входящей в выражение для локальной кинетики. Такой подход не учитывает особенностей протекания реакций на различных катализаторах, проявляющихся в различной зависимости J_0 и b от условий эксперимента (давление, температура, состав электролита и другие факторы). Несмотря на это, вышеуказанный подход является пока практически единственно приемлемым и принимается большинством исследователей.

У катализаторов электроокисления водорода, применяемых в реальных элементах, ток обмена на несколько порядков больше, чем у катализаторов кислородного

электрода. Такое положение не случайно, так как из-за хемосорбции кислорода и примесей и других причин водородные катализаторы при поляризациях 300—400 мВ и более обычно неработоспособны. Поэтому для реализации практически используемых плотностей тока на водородном электроде плотность тока обмена на катализаторе должна быть не менее 10^{-7} — 10^{-8} А/см².

Серьезные требования предъявляются к коррозионной стойкости материала катализаторов. Вопрос этот довольно сложный, так как процессы коррозии часто вызываются процессами разрушения гранул вследствие пептизации и миграции заряженных частиц. Для уменьшения влияния коррозии необходимо тщательное изучение влияния различных факторов на характер процессов коррозии и переноса. Так, палладийсодержащие катализаторы достаточно стабильны при водородных потенциалах и быстро корродируют на кислородном электроде. У серебряных катализаторов скорость растворения сильно зависит от потенциала, поэтому для снижения растворения серебра ТЭ рекомендуется всегда держать хотя бы под небольшой нагрузкой [3.18]. Для платиновой черни в щелочном электролите наиболее опасно, по-видимому, частое чередование включений-выключений нагрузки. Никелевые катализаторы устойчивы до потенциалов 150—170 мВ по отношению к φ_{H_2} . Далее начинает образовываться гидроокись никеля, растворимость которой в щелочи существенно выше растворимости никеля и сильно зависит от pH и потенциала. Коррозионное разрушение катализатора может привести к ряду отрицательных последствий: уменьшение активности электродов, выпадение электропроводящих осадков на сепараторе и других участках, отравление или блокировка продуктами коррозии противоположного электрода. Хотя в литературе эти явления описаны сравнительно мало, все они встречаются на практике и требуют применения определенных защитных мер.

3.4.3. Методы получения и свойства платиновых катализаторов

В ТЭ применяются главным образом высокодисперсные металлические платиновые порошки (черни) и активированные платиной угли. В органическом катализе платиновые черни применяются в препаративных и исследовательских целях и выпускаются для потребителей рядом фирм («Энгельхард», США). В химической про-

мышленности применяются в основном нанесенные платиновые катализаторы. В качестве носителей используются двуокись кремния, окись алюминия, силикаты и реже активированный уголь.

Электрохимические, каталитические и другие свойства различных платиновых катализаторов рассматриваются в большом числе работ. Об особенностях же самих методов получения и влияния различных факторов информации сравнительно немного.

Одним из известных старых методов, обеспечивающих, по мнению каталитиков, получение высокодисперсной платиновой черни, является метод Адамса — Фрамптона. Метод основан на реакции галогенидов платины с нитратами щелочных металлов при сплавлении. Сплавление может проводиться в тигле из стекла Пирекс, кварца и никеля. Лучшие результаты получаются при сплавлении $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с NaNO_3 при $520\text{--}550^\circ\text{C}$ в течение $15\text{--}30$ мин. При этом образуются высокодисперсные кристаллы $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Рекомендуемые соотношения $\text{Pt} : \text{NaNO}_3 = 1 : 10$ у Адамса и $1 : 100$ у Фрамптона. Однако существенного влияния разбавления на удельную поверхность платиновой черни и активность O_2 -электродов не обнаруживается. После сплавления окись платины отмывается от избытка нитратов и продуктов реакции и затем восстанавливается. Общепринятым методом является восстановление водородом в жидкой среде при интенсивном встряхивании или перемешивании. Скорость восстановления при этом невелика и лимитируется диффузией водорода. При восстановлении боргидридами щелочных металлов скорость восстановления значительно возрастает и процесс можно закончить за 15 мин. Поверхность получаемой этим методом платиновой черни лежит обычно в пределах $20\text{--}35 \text{ м}^2/\text{г}$. Имеются указания, что при использовании особо чистых реактивов поверхность черни снижается до $15 \text{ м}^2/\text{г}$. Повышение температуры реакции до $600\text{--}700^\circ\text{C}$ приводит к разложению части кристаллов $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до образования металлической фазы и некоторому снижению удельной поверхности. По мнению ряда авторов этот метод удобен для получения порошков твердого раствора $\text{Pt}\text{--}\text{Me}$, где Me — платиноиды, Ni , Co и другие металлы, которые могут образовывать с платиной твердые растворы, а также для введения окислобразующих добавок (Al , Ti , Zr , V , Cr и др.). Введением промотирующих добавок

можно влиять на каталитические свойства, дисперсность и пористость гранул и стабильность в различных реакциях. Следует отметить, однако, что вопрос об образовании твердого раствора должен решаться в каждом конкретном случае на основе исследований фазового состава, что связано обычно с большими экспериментальными трудностями. По данным химического и рентгеновского анализа наиболее вероятный состав окиси платины $\alpha\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В процессе восстановления водородом промежуточные формы окиси платины не обнаруживаются, а уже при степени восстановления около 10% на рентгенограммах видны линии Pt -фазы. Аналогичная картина наблюдается и при электрохимическом восстановлении. Дисперсность получающейся платиновой черни определяется главным образом дисперсностью окиси платины. Изменение среднего размера частиц при восстановлении связано с изменением химического состава и плотности [3.19]. В [3.20] сообщается, что восстановление окиси платины в присутствии хлоридов Mg и Ca приводит к заметному уменьшению поверхности. Этот эффект может быть связан только с процессами низкотемпературного спекания, резко ускорившимися в принятых авторами условиях восстановления. В табл. 3.5 приведены данные по дисперсности двух образцов, полученных в обычных условиях ($\text{Pt} : \text{NaNO}_3 = 1 : 20$, $t = 550^\circ\text{C}$, $\tau = 15$ мин, восстановление H_2 , 20°C). Существенные трудности представляет отмывка этого катализатора от следов нитратов. Рядом исследователей обнаружено присутствие трудновосстанавливаемых бронз типа $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$. Нами соединения такого типа не были обнаружены, однако при термообработке платиновой черни в вакууме из них выделялась NO от 3 до $10 \text{ см}^3/\text{г Pt}$. Длительное ($5\text{--}6$ ч) кипячение платиновой черни в ди-

Таблица 3.5. Дисперсность исходной окиси платины и восстановленной черни

Фазовый состав	Размер частиц, нм	s_y , $\text{м}^2/\text{г}$
PtO_2 Pt	7 4,8	56 35
PtO_2 Pt	11 8,1	34 25

стиллированной воде уменьшало выделение NO до 2—3 см³/г.

Широкое распространение получили методы восстановительного осаждения платины из водных растворов. В качестве восстановителей применяют формалин, боргидриды щелочных металлов, гидразин и другие соединения. Метод восстановления формалином был предложен еще в 1911 г. Зелинским и заключается в медленном приливании (по каплям) формалина к щелочному раствору платинохлористоводородной кислоты. Для получения высокодисперсного порошка рекомендуется поддерживать температуру не выше —5°C. По данным различных авторов получаемая в таких условиях чернь имеет удельную поверхность 10—20 м²/г. В результате изучения условий восстановления платины формалином был предложен метод восстановления из горячих щелочных растворов [3.45]. Метод заключается в быстром вливании в раствор щелочи № 1, нагретый до 90°C, двух растворов — № 2 и 3, находящихся при комнатной температуре. Смесь растворов энергично перемешивается и пробулькивается кислородом. Приводится следующий пример: раствор № 1 — 340 мл 3 М NaOH; раствор № 2 — 3,24 г H₂PtCl₆·6H₂O + 23 мл H₂O + 1,5 мл HCHO (37%) + Na₂CO₃ до pH=9; раствор № 3 — 22,68 г, H₂PtCl₆·6H₂O + 24,5 мл H₂O + 10,5 HCHO (37%). В растворе № 2 образуются, по мнению авторов, зародыши будущих кристаллов платины, количество которых определяет удельную поверхность 25—30 м²/г. Этот метод представляется значительно более производительным и удобным, чем приведенные выше.

Осаждение платины из растворов ее хлоридов боргидридами щелочных металлов было впервые предложено Баландиным с сотрудниками. Метод заключается в медленном приливании к разбавленному раствору хлоридов платины водного раствора щелочного боргидрида. По данным различных авторов, варьируя концентрации реагентов, этим методом можно получать черни с удельной поверхностью от 5 до 40 м²/г [3.21]. В отличие от формалина боргидридом натрия, например, можно восстанавливать металлы платиновой группы и из кислых растворов. В этих условиях, по мнению ряда авторов, более вероятно образование твердых растворов платиновых металлов. Известно сравнительно небольшое число патентов, где предлагаются иные способы получения

катализаторов на основе металлов платиновой группы, Au, Re с добавками переходных металлов и др. Так, для получения платиновых металлов с добавками металлов групп I b и II b восстановитель NaBH₄ растворяется в органическом растворителе, а добавка к Pd 35—88% Au приводит к практическому прекращению коррозии. Восстановитель вводится в раствор хлоридов Pd и Au в аммиаке. Порошки (черни) сплавов Pt с Ru, Rh, Re, Ir, Sn и Mo восстанавливаются из растворов хлоридов с добавкой HCl формиатом натрия при температуре кипения. Смешанные платинорениево-рутениевые катализаторы получают восстановлением из спиртового раствора их соединений при добавлении спиртового раствора щелочи. В целом усилия исследователей направлены на получение более нагревостойких, коррозионностойких и менее отравляемых катализаторов путем введения добавок, образующих высокодисперсные окислы, например ThO₂, или входящих в твердый раствор: Au, Re, Ir и др.

В последние годы появилось большое число работ, посвященных скелетным катализаторам на основе металлов платиновой группы и влиянию на их свойства

Таблица 3.6. Дисперсность металлических платиновых катализаторов

Метод получения, восстановитель	s_y^* , м ² /г	Объем v микропор ¹ , см ³ /г	Насыпная плотность ρ , кг/м ³	Источник
Формальдегид	8	0,03	270	[3.23]
Водород	10	0,05	650	
Боргидриды калия	7	0,13	990	
Pt-Li (сплав)	26	0,19	650	
Продажная платина	28	0,39	460	
Формальдегид со стабилизирующим коллоидом	30	0,40	550	[3.22]
Pt-Al ₂	23	—	—	
Pt-Al ₃	31	—	—	
Pt-Al ₄	39	—	—	[3.45]
Формальдегид из горячих растворов	30	—	—	
Боргидрид	24	0,034	600	
"	8	0,015	800	
"	40	0,18	1500	—
Платина Адамса	30	0,10	600	

¹ Диаметр микропор 2—60 нм.

различных добавок [3.22]. Кроме задач катализа скелетные платиновые катализаторы с добавками платиноидов исследовались для окисления метанола и задач конверсии углеводородов. В газодиффузионных водородных и кислородных электродах скелетные платиновые катализаторы, по нашим данным, не применяются в основном из-за большого размера гранул (5—10 мкм), вызывающего значительные диффузионные потери.

Приведенные в литературе данные позволяют сравнивать в основном значения удельной поверхности платиновых катализаторов. Возможности сравнения объема микропор, макропор и других структурных свойств очень незначительны в связи с малочисленностью литературных данных и трудностью их сопоставления. В табл. 3.6 приведены для сравнения некоторые данные по дисперсности непротитированных платиновых катализаторов.

Обращает на себя внимание следующий интересный факт: с помощью большинства вышеуказанных методов исследователям удалось в определенных условиях получить платиновую чернь с поверхностью до 30—40 м²/г, но не выше. Весьма вероятно, что это связано с инвизирующим влиянием на исходную поверхность одинаковых технологических операций, например отмывки в воде и сушки. Возможно, что размеры исходных частиц, получаемых в ряде методов, заметно меньше размеров, равновесных для этих условий, и окончательный размер формируется в результате низкотемпературного спекания.

3.4.4. Методы получения серебряных катализаторов

Высокая активность серебра в кислородном электроде была продемонстрирована Юсти на примере толстых двухслойных прессованных электродов [3.24]. Электроды такого типа активировались скелетными катализаторами из сплавов Ag-Al, Cu, Mg. Во всех этих случаях гранулы катализаторов имели размер 10—40 мкм, а удельная поверхность катализатора составляла 0,3—3 м²/г.

В дальнейшем с созданием эффективных тонких электродов на основе платиновых металлов с гидрофобизированным активным слоем появилась потребность в серебряных катализаторах с размерами гранул и дисперсностью, близкими платиновым черням. Основой для

получения серебра с такими свойствами мог бы служить метод испарения из расплава в вакууме с последующей конденсацией, дающий частицы серебра с размерами менее 100 нм. По данным Холдена, на установке плазменного распыления были получены порошки серебра с поверхностью до 12 м²/г. Однако, насколько нам известно, удачных попыток активировать электроды порошками такого типа не было. В определенной степени такая задача была решена Шредером, который получил серебряные катализаторы термическим разложением порошка оксалата серебра на металлической поверхности, нагретой до 250—500°C. При контакте с поверхностью происходит взрывоподобное разложение оксалата серебра с образованием мелких гранул высокодисперсного серебра с поверхностью до 10 м²/г. Поэтому для предотвращения спекания серебра и укрупнения гранул длительность контакта соли и серебра с металлической поверхностью должна быть сведена к минимуму. Это достигалось быстрым удалением серебра из зоны повышенной температуры.

Был предложен метод получения мелких гранул высокодисперсного серебряного порошка путем выщелачивания лент сплава Ag-Al, состав которого находится в области твердого раствора на основе Al. Получающиеся гранулы Ag очень непрочны и при диспергировании в водных суспензиях разбиваются на частицы размером менее 1—5 мкм. Для промотирования этого катализатора, как в случае промотирования скелетного никелевого и платинового катализаторов, вводимые в сплав добавки должны также находиться в твердом растворе в α_{Al} -фазе. Количество остающегося Al увеличивается с увеличением содержания Ag. При 30% Ag количество остаточного Al $C_{Al}=0,3\%$. С увеличением содержания Ag в сплаве количество остаточного Al быстро возрастает в связи с трудностями фиксации α_{Al} -твердого раствора и выпадением фазы, которая практически невыщелачиваема. Для этого метода очень четко видно влияние температуры выщелачивания на поверхность Ag. Так, при —10, 0 и 80°C $s_y=35, 14$ и 7 м²/г соответственно. Полученные при низких температурах гранулы Ag быстро спекаются при отмывке при более высокой температуре до уровня поверхности, соответствующего выщелачиванию при этой температуре. В связи с низким содержанием Ag в твердом растворе в Al наиболее ве-

роятным механизмом образования зародышей кристаллов является растворно-осадительный. Однако механизм дальнейшего быстрого роста кристаллов, выщелоченных при низкой температуре, недостаточно ясен. Этот катализатор с успехом применялся для активации кислородных электродов и при 200 г/м² показал высокие активность и стабильность.

Серебряные порошки с размером гранул до 1 мкм получают методом осаждения из растворов различных солей, особенно AgNO₃. Для повышения дисперсности гранул осаждение проводят совместно с CdO, MgO и др. Однако для получения металлического Ag применяется прокатка на воздухе или в водороде, в процессе которой поверхность сильно уменьшается. Наибольших успехов в этом направлении добился К. Хёне (Höhne) («Сименс», ФРГ), разработавший метод восстановительного осаждения металлического Ag в присутствии геля гидроокисей разных металлов. По этому способу в раствор щелочи сначала вводятся соли металлов, образующих высокодисперсные гидроокиси (Ni, Co, Ti и др.). После этого при интенсивном перемешивании в раствор геля медленно прикапывается подкисленный раствор азотнокислого Ag с формалином. Такие добавки, как Bi, вводятся с раствором Ag в виде BiONO₃.

Авторами были получены высокоактивные и достаточно стабильные кислородные электроды при добавлении в Ag тройной добавки Bi, Ni, Ti (Ag_{Bi,Ni,Ti}). Однако активность этого электрода сильно зависела от парциального давления кислорода. Это было связано с пористой структурой и размером гранул катализатора. Дальнейшее совершенствование катализатора в направлении снижения среднего размера гранул и изменения микропористой структуры позволило создать эффективный воздушный электрод.

Следует отметить, что из всех применяемых катализаторов серебро наиболее склонно к низкотемпературному спеканию. Высокодисперсные для серебра катализаторы с $s_y = 7 \div 10$ м²/г за 100—200 ч работы в электродах при 70—80°C снижают поверхность до 3—4 м²/г, а возможно и ниже, и на этом квазиравновесном уровне довольно стабильно работают тысячи часов при небольшой скорости снижения поверхности. Поэтому для формирования электродов более важны оптимальная струк-

тура и размер гранул, чем начальная высокая поверхность серебряного катализатора. Можно предполагать, что в нанесенных на углеродистый носитель серебряных катализаторах стабильный уровень удельной поверхности может быть существенно выше. В этом случае содержание серебра в активных электродах можно будет снизить до 10—20 г/м².

3.4.5. Особенности приготовления и свойства скелетных катализаторов

Поскольку к скелетным катализаторам проявляется большой интерес не только катализиками, но и специалистами в области ТЭ, мы попытаемся на примере скелетного никеля рассмотреть особенности их технологии, механизма формирования и свойств.

Получение скелетных катализаторов состоит в приготовлении двухкомпонентных сплавов, дроблении до порошка с необходимой дисперсностью и удалении выщелачиванием каталитически неактивной, менее благородной составляющей. При этом, Ni, Pt, Ag, Co, Cu — каталитически активные компоненты образуют кристаллы металлической фазы. В качестве выщелачиваемой компоненты применяются главным образом Al, Ca, Mg, Zr, Li.

Приготовление сплавов. Основным методом получения сплавов является сплавление металлов в электропечах сопротивления или индукционных печах. Используются графитовые, графитошамотные тигли (сплавы с Al) или железные (сплавы Ag-Ca, Pt-Li). Алюминиевые сплавы готовят обычно на воздухе, остальные — в инертной атмосфере. При сплавлении Al с Co, Ni, Pt сначала расплавляется алюминий, в расплав которого вводится вторая компонента, обычно в виде пластин определенной толщины. На границе Me—Al после прогрева пластин начинается бурная экзотермическая реакция с большим тепловыделением. Сплав Al-Ni приобретает при этом температуру выше 2000°C. Сплавы Ag-Ca, содержащие 15—20% Ca, готовят в обратном порядке. Сначала расплавляется серебро, и в него небольшими порциями вводится кальций. При введении Ag в расплав Ca или их одновременном сплавлении возникают перегрев выше температуры кипения Ca и выброс сплава [$t_{пл}(Ag) = 960^\circ\text{C}$, $t_{кип}(Ca) = 1240^\circ\text{C}$].

Расплав металлов тщательно перемешивается и разливается в изложницы. При остывании в результате процессов ликвации сплавы могут приобрести значительную неоднородность по слитку. Для уменьшения неоднородности необходимо уменьшать размер слитка по толщине (в направлении теплового потока). Приготовление сплавов такого типа возможно и металлокерамическим способом путем спекания исходных металлических порошков. Здесь опасно, однако, возникновение неуправляемого процесса с расплавлением и выбросами. Металлокерамические методы очень эффективно используются для создания тонкого активного слоя из скелетных катализаторов на поверхности стеклянных трубок или гранул, изделий из керамики, металлической фольги и т. д.; металлы наносятся обычно методами вакуумного или плазменного напыления. В последние годы для получения порошка сплавов начинают применяться методы восстановительной пирометаллургии; в качестве сырья здесь используются порошки окислов и других соединений, а в качестве восстановителей — алюминий, гидрид кальция и др.

При выборе состава сплава учитывается ряд факторов: легкость выщелачивания, хрупкость, активность и стабильность получающихся катализаторов, растворимость в основных фазах сплава промотирующих добавок и т. д. Например, для никеля Ренея рекомендуется сплав из 50% Ni и 50% Al, состоящий в основном из фаз NiAl_3 и Ni_2Al_3 . Сплавы этого состава хрупки, легко выщелачиваются и дают наиболее стабильные для ряда процессов катализаторы. Увеличение содержания Ni приводит к появлению трудновыщелачиваемой фазы NiAl , а уменьшение — к снижению стабильности катализаторов. Кроме того, сплав становится менее хрупким. Растворимость промотирующих добавок в этих фазах различная: предел растворимости добавок в Ni_2Al_3 обычно во много раз больше, чем в NiAl_3 . Для сплавов Ag-Ca рекомендуется, как говорилось выше, 15—20% Ca. Сплавы с большим содержанием кальция пластичны, хотя по составу фаз должны давать более пористые гранулы. Сплавы Ag-Al, которые Юсти готовил с 20—25% Al, состояли из α_{Al} -твердого раствора и фазы Ag_3Al , которая практически не выщелачивалась и в электроде была балластом. Это, однако, компенсировалось хрупкостью сплава.

Получение порошков сплавов скелетных катализаторов. Для получения порошка сплава традиционным методом слитки сплавов подвергаются грубому измельчению на дробилках Блэка до 5—10 мм, затем в шаровых мельницах до дисперсности 1—3 мм и далее, при необходимости, в специальных мельницах тонкого помола, например вибромельницах, до 5—10 мкм. В последние годы разработаны методы получения порошков с размером гранул более 10 мкм путем распыления из расплавов с охлаждением в инертном газе или жидкой среде, где в результате закалки возможна фиксация высокотемпературной фазы. Этот метод был применен, например, для получения порошка сплава Ag-Al, содержащего только α_{Al} -фазу, который не поддавался размолу. В электродах типа Юсти этот катализатор показал хорошие результаты. Получение скелетных катализаторов из пластичных сплавов на основе Al, Ca, Mg можно проводить, в ряде случаев минуя стадию получения порошка сплава, непосредственно из лент сплава, получаемых прокаткой. Как указывалось ранее, впервые это было показано для сплава Ag-Al. Метод позволил получить высокодисперсные серебряные порошки с мелкими гранулами.

Физико-химические свойства и дисперсность скелетного никелевого катализатора. Скелетный никелевый катализатор (никель Ренея) один из немногих катализаторов, который вызывает большой интерес специалистов различных областей. Только в обзоре [3.25] приводится более 400 ссылок на работы до 1968 г. Вызвано это не только большим практическим значением этого катализатора, но и сложностью его фазового состава и структуры и противоречивостью выводов и рекомендаций многочисленных работ. Применение катализатора в водородных электродах и других электрохимических устройствах стимулировало проведение в последние годы ряда исследований, позволивших однозначно ответить на целый ряд спорных вопросов.

В обзоре [3.25, с. 9—30] приведены подробные данные, характеризующие изменение химического состава и дисперсности катализатора в зависимости от температуры, длительности выщелачивания и состава сплава. Отметим следующие основные моменты. По рентгеноструктурным данным, при выщелачивании порошка сплава в 20%-ном КОН при 50—100°C с размером частиц менее 40 мкм практически полное разрушение

структуры исходных фаз происходит в первые минуты. При выщелачивании Al переходит в раствор в виде алюминатов, однако в мелких порах образуются условия для пересыщения, резкого уменьшения концентрации щелочи. Алюминаты при этом разлагаются и выпадают в виде молекул и мельчайших кристаллов гидроокиси Al. В первые минуты выщелачивания наблюдается также быстрый рост кристаллов Ni по уширению дифракционной линии Ni (111) и уменьшение остаточного Al. Эти процессы идут с заметной скоростью в первые 2 ч. Далее скорости роста кристаллов Ni и уменьшение содержания остаточного Al резко снижаются и катализатор приобретает квазиравновесные для данной температуры структуру и состав. Например, за 2 ч выщелачивания отношение $Al:Ni=0,20$ при $50^\circ C$ и $0,07$ при $100^\circ C$, а за 4 ч $Al:Ni=0,14$ при $50^\circ C$ и $0,06$ при $100^\circ C$. Следует отметить, что содержание остаточного Al, полученного после длительного выщелачивания, быстро снижается при подъеме температуры щелочи до уровня, характерного для более высокой температуры. Точно так же ведут себя и размеры кристаллов никеля. В совокупности это интересное явление объясняется, по-видимому, на основе взглядов на механизм низкотемпературного спекания: сравнительно небольшое повышение температуры приводит к быстрому росту кристаллов Ni, средний размер пор при этом увеличивается, и это позволяет части гидроокиси раствориться в щелочи. Остаточный Al находится главным образом в двух фазах: 1—2% Al в твердом растворе в кристаллах никеля, остальной Al — в виде молекул гидроокиси или мельчайших кристалликов $\beta Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ или $\alpha Al_2O_3 \cdot H_2O$. Из-за различия скоростей выщелачивания $NiAl_3$ и Ni_2Al_3 поверхность недовыщелоченного катализатора может меняться довольно сложным образом, проходя иногда через промежуточный максимум. Хотя со временем рост кристаллов никеля существенно замедляется, за тысячи часов работы водородных электродов это может привести к существенному уменьшению поверхности катализатора и соответственно активности электрода. Присутствие в мелких порах значительного количества гидроокиси алюминия объясняет довольно высокую нагревостойкость этого порошка при термообработке в вакууме или инертной атмосфере.

Термообработка в автоклаве в воде или щелочи в атмосфере водорода при $150\text{—}200^\circ C$ приводит к очень

сильному росту кристаллов, и поверхность катализатора уменьшается примерно до 10 раз. С точки зрения повышения нагревостойкости в щелочи и водных средах эффективна добавка в сплав 2—3% Ti. Этот катализатор оказался более стабильным и в водородных электродах. После выщелачивания в твердом растворе в Ni находится не более 1% Ti, остальной Ti в виде гидроокиси находится на поверхности никеля. Выше высказывалось предположение, что гидроокись алюминия покрывает значительную часть поверхности кристаллов никеля. Сопоставление поверхности, определенной по количеству адсорбируемого газа (метод БЭТ) и из кривых заряжения по емкости водородной области, не подтверждает это предположение. Однако добавка в сплав 3% Ti, практически не влияя на общую поверхность, заметно снижает доступную для адсорбции водорода поверхность никеля, т. е. покрывает ее значительную часть [3.26]. Именно этим, по-видимому, объясняется эффект влияния добавки Ti на стабильность катализатора. Слово «скелетный» в названии катализаторов этого типа отражает точку зрения исследователей, что исходные кристаллики Ni образуются путем перестройки структуры исходной фазы после удаления из нее большей части Al. Для фазы Ni_2Al_3 такие доказательства при низкотемпературном выщелачивании были получены из сравнения данных измерения поверхности по методу БЭТ, малоугловому рассеянию и дифрактограммам катализатора [3.27]. Однако для фазы $NiAl_3$ весьма возможен и растворно-осадительный механизм.

Одним из наиболее дискуссионных был вопрос о состоянии и количестве водорода в свежевыщелоченном катализаторе. По многочисленным данным термодесорбции, гидрирования различных соединений, кривых заряжения и другим фактам многие утверждали, что в никеле Ренэя может содержаться до 50% (ат.) водорода ($Ni:H=1:1$) [3.25, с. 44—68]. В последние годы были получены убедительные для большинства исследователей доказательства о неверности этих представлений. На основе изучения коррозионного поведения Ni в щелочах и данных кривых заряжения было убедительно показано, что в катализаторе содержится только хемосорбированный на поверхности H_2 , покрывающий 60—100% атомов Ni. Электроокисление H_2 заканчивается при потенциалах около 150 мВ, а при более положительных

потенциалах (+170 мВ) образуется $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Таким образом, обнаруживаемые в прежних работах большие количества водорода могли быть связаны с электроокислением поверхности никеля, а также недовыщелоченного Al или их окислением водой, содержащейся в гидроокиси Al, при термодесорбции водорода или гидрировании.

Образование при $\varphi = +170$ мВ гидроокиси Ni имеет важное значение для эксплуатации электродов с никелем Ренея. При такой поляризации режим работы электродов становится неустойчивым, они теряют активность и переполняются. Даже без учета последнего явления образование гидроокиси может привести к необратимым изменениям в поверхности и структуре катализатора и потере активности. Причиной этого является довольно высокая растворимость гидроокиси Ni, что приводит к ее перемещению и выпадению в устьях узких пор. После восстановления этой гидроокиси пористая структура ухудшается, а поверхность необратимо уменьшается. Поэтому для повышения стабильности электродов с никелем Ренея надо избегать режимов работы при поляризации в области образования гидроокиси. Остановимся на проблеме поверхности никеля Ренея. По данным различных авторов удельная поверхность катализатора, выщелаченного при 50—100°C в течение 1—4 ч и более длительного времени равняется 50—100 м²/г. При изготовлении электродов катализатор подвергается различным обработкам. Даже пассивация в довольно мягких условиях приводит к необратимому уменьшению поверхности. Поэтому для длительно работающих электродов уровень поверхности катализатора в активном слое, равный 20—30 м²/г, представляется достаточно высоким. Более важным с точки зрения стабильности является формирование катализатора в условиях, позволяющих получить в электроде большой средний размер микропор. Гранулы катализатора имеют структуру пористой губки, пронизанной отверстиями размером 7—10 нм. Однако основная поверхность катализатора формируется микропорами диаметром 2—3 нм. По данным Фасмана, для катализатора из фазы NiAl_3 характерны цилиндрические поры, а для фазы Ni_2Al_3 — бутылкообразные. Этим он объясняет большое различие в активности катализаторов из NiAl_3 и Ni_2Al_3 (примерно в 5 раз). Введение добавок, а также различные виды обработки приводят к изменению характера распре-

деления пор. В частности, образование $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и ее последующее восстановление приводят к сдвигу распределения в сторону меньших размеров. Средний размер микропор зависит также от режима выщелачивания.

3.5. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Использование сравнительно большого числа экспериментальных методов связано в первую очередь с недостаточностью сведений о механизме катализа, отсутствием полной связи феноменологических параметров, определяющих катализ, с тонкой структурной вещью. Не представляется возможным назвать все факторы, определяющие скорость реакции, или составить прогноз выбора того или иного наилучшего по каталитическим свойствам материала.

Имеется множество противоречивых сведений о поведении катализаторов, полученных на основе экспериментальных данных в ведущих лабораториях мира. Приведем некоторые примеры.

1. Непонятна связь концентраций дефектов в кристаллах с каталитической активностью. Известно, что в хорошо отожженном кристалле на 1 см² поверхности приходится 10¹⁰ поверхностных центров. Есть кристаллы, у которых число поверхностных центров составляет 10¹⁵ на 1 см². В зоне дислокации следует ожидать изменения химического потенциала адсорбированных частиц, что должно сказаться на каталитических процессах. Дислокации, кроме того, являются источниками (стоками) вакансий, поэтому на них может происходить аккомодация примесей. Экспериментальные же данные по корреляции концентраций дефектов и каталитической активности крайне противоречивы. Сосновским, Ухарой и др. [3.28] установлена пропорциональность между ростом числа дислокаций (полученных ионной бомбардировкой или механическим напряжением) и ускорением скорости процесса катализа; при уменьшении числа дислокаций (путем отжига) скорость реакции замедлялась. По Вудворду [3.29] — наоборот: окисление этилена на монокристаллах серебра происходит с меньшей скоростью при увеличении плотности дислокаций.

2. Не установлена связь между скоростью реакции и кристаллографической ориентацией на поверхности, несмотря на обилие литературы по этому вопросу. Имеется множество экспериментов, подтверждающих эту связь, но в других исследованиях показано, что скорость катализа не зависит от кристаллографической ориентации.

3. Противоречивы сведения о влиянии проводимости на процесс катализа. Разбиение катализаторов на три группы по их проводимости (работы Даудена) и попытки связать проводимость (через плотность электронов и электронные характеристики металлов) с каталитической активностью не дали желаемых результатов. Наряду с установлением корреляций между заселенностью *d*-зон никеля электронами и активностью металлов и сплавов обнаружено, в первую очередь на полупроводниках, что энергия активации уменьшается по мере того, как увеличивается концентрация электронов в поверхностной зоне (работы Шваба по окислению окиси углерода на ZnO). И совершенно необъяснима с позиций теории Даудена

каталитическая активность диэлектриков, например алюмосиликатов при крекинге, проводимость которых ничтожна.

Мы не будем останавливаться на традиционных методах исследований процессов, связанных с катализом (например, метод определения поверхности по количеству адсорбированного газа — метод БЭТ, порометрия, вращающийся электрод, электрокапиллярные методы и т. п.). В нашем обзоре мы расскажем о новых и бурно развивающихся направлениях экспериментальной физики, переживающей период становления и накопления банка информации о различных параметрах структур, в первую очередь поверхности, границ раздела сред, в той или иной степени, а иногда и косвенно ответственных за сложное явление, именуемое обобщенным термином «катализ».

3.5.1. Основные тенденции развития современного эксперимента по физике поверхности

В современном физическом эксперименте, связанном с исследованием поверхности, могут быть очерчены следующие основные тенденции:

1. Создание усовершенствованных методик, опирающихся на новейшие достижения экспериментальной физики.
2. Разработка установок — комбайнов, сочетающих несколько методов и оборудованных вычислительных техникой, что позволяет производить измерения и анализ химических, геометрических, электронных и других свойств. Определяется переход от уникальных лабораторных установок к установкам, выпускаемым специализированными фирмами: можно говорить о создании индустрии научного приборостроения. В качестве примера на рис. 3.29 приведен общий вид установки, в составе которой имеются: Оже-спектрометр, рентгеновский электронный спектрометр, ионный микроскоп, электронный микроскоп на вторичных электронах с разрешением 300 мкм, Оже-микроскоп для элементного анализа с разрешением до 1 мкм, ионная очистка, прибор для дифракции электронов и т. д. Установ-

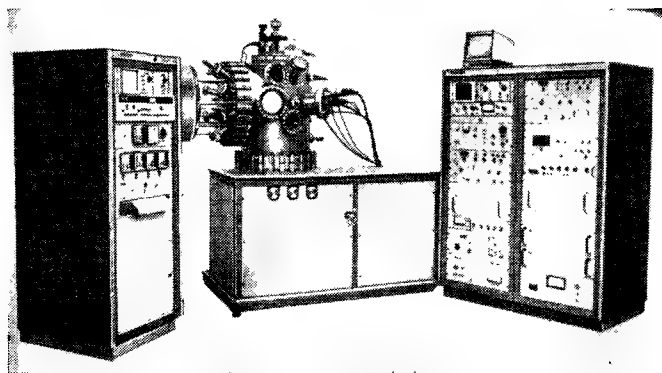


Рис. 3.29. Установка МВЕ-360 для молекулярно-лучевой эпитаксии.

ка оборудована системой вакуумной откачки до 10^{-8} Па, процессорами, графопостроителями, устройствами для манипуляций образцами, автоматической системой вывода образцов на заданную точку с точностью 5 мкм, дисплеем и т. д. Кроме элементного анализа имеется возможность при высокой степени разрешения по сдвигу спектра энергии электронов в реакции оценить каталитическую активность материалов.

3. Совершенствование методов очистки поверхности и подготовки образцов. При проведении тонких исследований следует убедиться в том, что поверхность является чистой. Расчеты показывают, что при давлении 10^{-8} Па максимальная скорость адсорбции составляет около 0,1 монослоя в час (при $p=10^{-4}$ Па монослой обра-

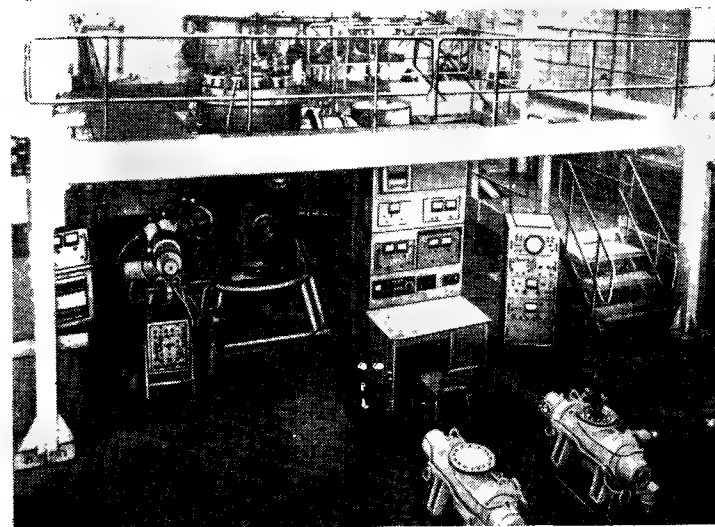


Рис. 3.30. Вакуумная камера объемом 300 л.

зуется за 3 с). Четкого определения чистой поверхности нет; можно предполагать, что если структура поверхности близка к структуре объемной фазы, определенной тем или иным методом, то поверхность чиста. Однако следует помнить, что характер структуры поверхностных слоев может существенно отличаться от объемных даже для идеально чистых поверхностей из-за специфики поведения границы сред, поэтому даже при таком анализе появление необычных для объема явлений не означает еще наличия грязи на поверхности. Так, дифракционные картины для кристаллов кремния, германия некоторых интерметаллоидов имеют так называемые дробные порядки кристаллической структуры, свойственные загрязнениям, но на самом деле вызванные перегруппировкой атомов вблизи поверхности.

Кроме классических методов очистки (обработка газами при определенных давлениях и температурах, нагрев в высоком вакууме

и т. д.) все в большем масштабе применяется метод бомбардировки поверхности ионами инертных газов. Однако при этом требуется высокая чистота инертного газа, а после бомбардировки — определенные технологические операции (отжиг дефектов, возникающих при бомбардировке, удаление инертных газов и т. д.). Растет объем вакуумных камер, номенклатура вакуумной техники, обеспечивающей получение заданных параметров. На рис. 3.30 представлена установка с вакуумной камерой объемом 300 л (предельное остаточное давление 10^{-10} Па), рабочей температурой объектов до 3000 К при гелиевых температурах стенки. Установка состоит из собственно камеры, криогенной станции, системы предварительной откачки, ионно-геттерных и турбомолекулярных насосов, устройств для автоматического управления и регулирования положений образцов, источников воздействия на поверхность. Весьма важным оказывается изготовление манипуляторов, позволяющих перемещать образцы с большой точностью и фиксировать их положение в пространстве.

4. Разработка новых технологий эксперимента, опирающихся на физические эффекты. В качестве примера рассмотрим широко используемый метод модуляционной спектроскопии. Исследования могут проводиться путем измерения не самого параметра, например коэффициента отражения поверхности, а его производной по возмущающему фактору, в качестве которого может быть выбрано: давление (пьезоотражение), электрическое поле (электроотражение и электропоглощение), температура (термоотражение), концентрация неравновесных оптически инжектированных носителей (фотоотражение) и др. Общее преимущество, таких методов по сравнению с методами, в которых измеряется сама функция, — более высокая чувствительность, которая повышается на 2—3 порядка.

Наиболее эффективна модуляция с помощью электрического поля. В этом случае, например для системы электрод — электролит, почти все изменения разности потенциалов на электродах приходится на «плотную часть» двойного слоя и прилегающую к ней область твердого тела, поэтому сигнал электромодуляции связан главным образом с границей раздела твердое тело — жидкость.

5. Усовершенствование техники обработки полученных результатов и их физической интерпретации. В качестве примера можно привести анализ взаимодействия электронов (например, в методе дифракции медленных электронов) с твердым телом. По результатам экспериментов рассматривается разный характер явлений взаимодействия (от дальнедействующих сил при больших расстояниях электрона от поверхности до неупругого возбуждения плазмонов или других типов возбуждений электронов), предсказывается зависимость длины пробега и времени жизни от энергии электрона и т. д. Существуют стандартные программы для анализа геометрической структуры по упругой дифракции медленных электронов (работы Андерсена, Дюка и др.), по определению дисперсии поверхностных плазмонов, по неупругой дифракции медленных электронов и т. д. В ряде случаев это позволяет дать модельное описание чистых металлов и сплавов, а также комплексов, адсорбированных на поверхности.

3.5.2. Некоторые экспериментальные методы диагностики поверхности

Экспериментальные методы диагностики поверхности условно можно разбить на «частичные», в которых «инструментом» являются

Таблица 3.7. Некоторые методы «частичной» диагностики

Физические свойства	Геометрия образца — острие	Геометрия образца — плоскость
Атомная тождественность образцов поверхности	Атомный зонд	Спектроскопия Оже-электронов; спектроскопия «рентгеновских» фотоэлектронов; спектроскопия характеристических потерь; спектроскопия ионного рассеяния; спектроскопия масс вторичных ионов; термически- и электронно-стимулированная десорбция
Атомная геометрия образцов поверхности	Ионный микроскоп	Дифракция медленных электронов; сканирующая электронная микроскопия
Колебания поверхностных атомов, поверхностная диффузия	То же	Дифракция медленных электронов; спектроскопия характеристических потерь
Спектр поверхностных электронных возбуждений	Распределение энергии в автоэлектронной эмиссии	Спектроскопия «ультрафиолетовых» фотоэлектронов; дифракция медленных электронов; спектроскопия Оже-электронов; спектроскопия ионной нейтрализации; спектроскопия начального потенциала ионного источника

ся частицы вещества: электроны, ионы, нейтроны и т. д. (табл. 3.7), и оптические — с использованием потоков фотонов в ультрафиолетовом, видимом, инфракрасном и радиодиапазонах (табл. 3.8). За последние годы определились основные преимущества каждой группы методов: частичная диагностика имеет более высокое разрешение в определении локальных свойств как по поверхности, так и по объему; оптические методы позволяют изучать свойства поверхности непосредственно, в динамике. Наиболее плодотворными оказались комбинированные методы применительно к исследованиям одного объекта [3.30].

Рассмотрим некоторые из современных методов диагностики поверхности.

Дифракция медленных электронов и Оже-спектроскопия. Новейший этап в области исследования физико-химических свойств поверхности твердого тела связывается с использованием методов дифракции медленных электронов (ДМЭ) и Оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Совместное использование этих методов позволяет в ряде случаев установить взаимосвязь между структурой и химической природой поверхности.

Таблица 3.8. Некоторые методы оптической диагностики

Физические свойства	Метод
Химический и фазовый состав поверхности, кинетика поверхностных реакций	Видимая и ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия; инфракрасная (ИК) спектроскопия; спектроскопия комбинационного рассеяния (КР); эллипсометрия
Геометрия поверхности, топология поверхностных фаз	Микроскопия КР
Структура поверхностных соединений, характер химических связей на поверхности	ИК-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)
Электронная структура поверхности, динамика поверхностных фаз	Спектроскопия зеркального отражения; эллипсометрия; модуляционная спектроскопия; спектроскопия НПВО
Спектр поверхностных электронных возбуждений	УФ-спектроскопия; спектроскопия видимого диапазона; спектроскопия оптического смещения; поляритонная спектроскопия

В методе ДМЭ пучок медленных электронов (до 500 эВ), падая на поверхность монокристаллов, упруго рассеивается поверхностными атомами и образует систему дифракционных пучков, отображающих двумерное периодическое расположение поверхностных центров рассеяния. При таких энергиях глубина проникновения электронов составляет около 0,3—1 нм. Упругоотраженные электроны после прохождения сеток, необходимых для удаления неупругорассеянных электронов, ускоряются (потенциалом около 5 кВ) и на люминесцентном экране образуют системы «рефлексов», отображающих поверхностную структуру.

Изучая изменение яркости определенного рефлекса в зависимости от энергии падающего пучка электронов и температуры образца, можно получить информацию о поверхностных состояниях кристалла и определить среднеквадратичные смещения атомов на поверхности, которые не совпадают с аналогичными свойствами твердого тела в объеме. Ясно, что если на поверхности имеются участки с нарушениями монокристалличности, то на них электроны будут рассеиваться некогерентно. Присутствие на поверхности чужеродных адсорбированных атомов либо групп атомов приводит к качественному изменению дифракционной картины: уменьшению яркости рефлексов, появлению новых рефлексов, присущих структуре адсорбированного слоя.

Прекрасным дополнением к ДМЭ является спектроскопия Оже-электронов, которая позволяет обнаружить на поверхности присутствие чужеродных или примесных атомов.

В основе метода лежит эффект Оже. Под действием пучка электронов (0,1—1,5 кэВ), падающих на поверхность, образуются вакансии на некотором, например k -м уровне энергии. Электроны

с более высоких уровней (например, с l -уровня) могут заполнить вакансию с выделением энергии, которая может испускаться в виде фотонов либо расходоваться на эмиссию электрона с l - или m -уровня. Эти электроны называются Оже-электронами. Проведя анализ энергии этих электронов, можно выделить пики, соответствующие Оже-электронам элементов, присутствующих на поверхности (расположение уровней у всех элементов различно).

Методом ОЭС регистрируется присутствие элементов в количестве 0,1% монослоя, а в некоторых случаях до 0,01% при толщинах анализируемого слоя 1—1,5 нм. Методом ОЭС выяснено, например, что химический состав поверхности может резко отличаться от состава объема, если примеси уходят вглубь или выходят на поверхность в результате диффузии примесей под действием внешних факторов.

Сочетание методов ДМЭ и ОЭС позволило изучить некоторые процессы адсорбции, например в работе [3.31] изучались хемосорбция кислорода и начальная стадия окисления монокристаллов никеля. Наблюдались кинетика адсорбции (по одному из Оже-пигов кислорода и сдвиг линии Оже-спектра никеля. Метод ДМЭ позволил проследить возникновение адсорбированных структур на поверхности, а также прокалибровать Оже-пик кислорода.

Оптические методы исследования границы раздела сред. Оптические методы могут быть разбиты на три группы:

1) основанные на измерении энергетических коэффициентов отражения и пропускания для поляризованного и естественного света;

2) «нарушенного» полного внутреннего отражения (НПВО);

3) эллипсометрические.

Первая группа методов позволяет определить коэффициенты отражения, пропускания и поглощения, по которым могут быть быстро вычислены феноменологические характеристики, например диэлектрическая и магнитная проницаемости, причем использование динамических модуляционных методик резко улучшает их чувствительность. Для повышения чувствительности и точности методов отражения используются также многократное отражение (чувствительность связана с числом отражений).

Вторая группа методов связана с резким изменением характеристик при появлении на внешней по отношению к границе раздела фаз среде даже ничтожно малого поглощения (например, адсорбированным комплексом). Именно это обстоятельство существенно выделяет данный метод и делает его особенно перспективным для исследования структуры границы фаз.

Наконец, эллипсометрический метод основывается на измерении фазовых и амплитудных характеристик отраженного от границы сред пучка. По отношению амплитуд отраженного и падающего пучков и по сдвигу фаз (изменению плоскости поляризации) определяют оптические свойства границы. Одновременно может быть вычислена толщина адсорбированного слоя.

В отличие от чисто физических экспериментов для исследования физико-химических процессов, протекающих на поверхности раздела сред, в частности при гетерогенном катализе, как правило, используются установки, состоящие из следующих основных узлов: ячейки с электродами, включая электрод сравнения; системы «навязывания» внешнего потенциала, в том числе с заданным законом его изменения; системы обеспечивающей заданный пучок

фотонов и регистрацию их после воздействия на поверхность; комплексы обработки информации, включая ЭВМ.

1. Метод многократного зеркального отражения. На рис. 3.31 показаны данные [3.32] по исследованию адсорбции ионов I^- и Cl^- на золоте, полученные при 14 отражениях. Из рисунка видно, что существует (хотя и не полная) корреляция между кривой изменения коэффициента отражения и кривой тока электрохимической реакции. Авторами наблюдалось, в частности, сильное влияние концентрации ионов Cl^- на адсорбцию I^- ; было показано, что из изме-

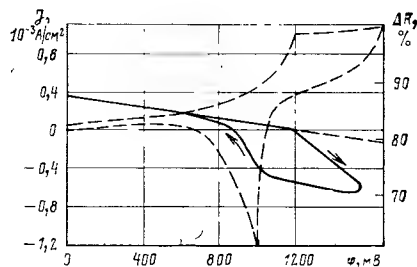
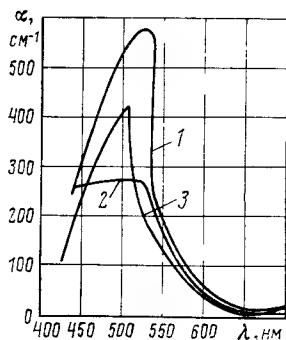


Рис. 3.31. Зависимость изменения коэффициента отражения ΔR (—) и плотности тока (---) от потенциала для золотого электрода в 0,2 н. $HClO_4$ [3.32].

рений оптических коэффициентов отражения может быть определена степень заполнения поверхности адсорбированными анионами и получена очень ценная информация об изменении концентрации электронов на поверхности металла под влиянием заряда адсорбированных анионов.

Одним из недостатков метода внешнего отражения является ослабление сигнала при большом числе отражений, поэтому больше чем при 6—7 отражениях работать нецелесообразно, так как сигнал зеркальной составляющей становится сравним с рассеянным в ячейке светом.

2. Метод НПВО не обладает указанным выше недостатком. Известны работы, в которых проводились исследования методом НПВО с использованием 100 отражений, что существенно увеличивало чувствительность метода. Другой важной особенностью НПВО является малая глубина проникновения электромагнитной волны



в раствор для случая металл — электролит — примерно 200 нм в видимом диапазоне (она может быть еще уменьшена при использовании оптически прозрачных металлических электродов). Таким образом, концентрации реагентов, определенные этим методом, близки к концентрации на поверхности раздела. Так, весьма показательны данные, полу-

Рис. 3.32. Спектры МНПВО раствора 12 мМ 4,7-деметилферроина [3.42]. 1 — $\phi=0,37$ В; 2 — $\phi=0,91$ В; 3 — спектр пропускания

ченные Простаком и др. (рис. 3.32). Приведенные на рисунке спектры коэффициента поглощения α 4,7-деметилферроина, полученные на полупрозрачном электроде методом НПВО, сняты при потенциалах $\phi=0,379$ В, когда краситель находится в восстановленной окрашенной форме, и $\phi=0,94$ В, когда он частично обесцвечен. Автору удалось показать, что обесцвечивание происходит в тонком слое, близком к поверхности электрода, и не может быть определено любыми другими методами. Использование накопительной техники позволяет дополнительно расширить возможности метода НПВО и наблюдать изменения коэффициента отражения до 10^{-5} за время 10^{-6} с.

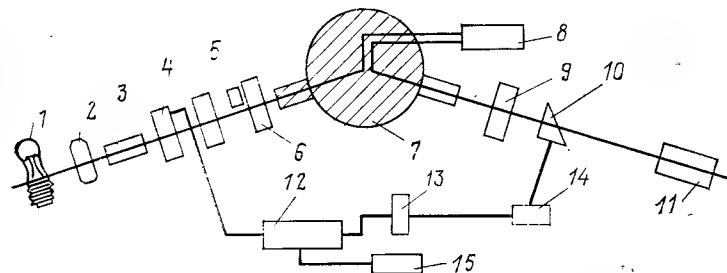


Рис. 3.33. Принципиальная схема эллипсометра.

1 — источник света; 2 — монохроматор; 3 — конденсор; 4 — прерыватель; 5 — поляризатор; 6 — компенсатор; 7 — экспериментальная ячейка; 8 — потенциостат; 9 — анализатор; 10 — призма; 11 — автоколлиматор; 12 — синхродетектор; 13 — усилитель (селективный); 14 — фотоэлектрический умножитель; 15 — регистрирующий прибор.

К недостаткам метода можно отнести возможность искажения спектра, особенно при большом числе отражений, а также необходимость использования оптически прозрачных металлических электродов. К ним предъявляется ряд жестких требований: химическая стойкость, высокая прозрачность при низком сопротивлении перемемному току.

3. Метод эллипсометрии. До недавнего времени считалось, что метод эллипсометрии исключительно сложен, поэтому исследования при переменной длине волны проводились другими методами. Однако в связи с широким применением эллипсометрии, особенно в электронной промышленности, были разработаны новые более совершенные приборы и методы в области обработки полученной информации.

Как показали некоторые исследования, трудности решения обратной оптической задачи, связанные с нехваткой уравнений для определения всех переменных (оптические коэффициенты n и k , толщина пленки d), могут быть преодолены путем измерений при различных углах падения луча. Появилась возможность разработки автоматизированной эллипсометрической системы с определением оптических параметров и толщин многослойной границы раздела сред в широком диапазоне длин волн. Одно из главных направлений этих исследований — определение влияния электронной структуры поверхностной окисной пленки на характер электрокатали-

ческих реакций, а также исследование изменений этой структуры с изменением толщины.

Основным преимуществом эллипсометрии является ее чувствительность, позволяющая определять изменения свойств поверхности при адсорбции на ней ионов с покрытиями, не превышающими 0,01 толщины монослоя. Методами модуляционной эллипсометрии можно обеспечить чувствительность к изменению коэффициента отражения порядка 10^{-7} , что практически недостижимо в исследованиях любыми другими методами.

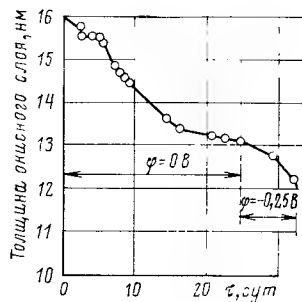


Рис. 3.34. Динамика растворения окисной пленки на никелевом электроде (водородная область потенциала).

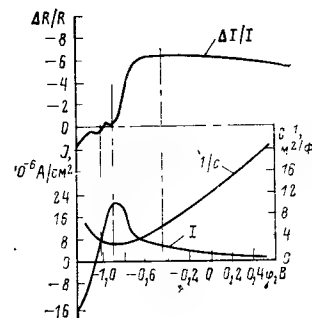
Наиболее легко растворимый слой был удален достаточно быстро, затем, после некоторого периода, в течение которого толщина окисной пленки практически не изменялась, начался процесс растворения основной массы окисла, который продолжался в течение 21 дня; график изменения толщины окисла на этом этапе отвечает параболической зависимости. Дальнейшего растворения окисной пленки можно было добиться только после снижения концентрации кислорода и понижения потенциала электрода до $-0,25$ В.

4. Модуляционная спектроскопия. Особенно активно развивается в последние годы модуляционная спектроскопия, в том числе для исследования поверхности металлов в контакте с электролитами.

Интересен метод модуляции электрическим полем: он позволяет получить информацию о той области, на которую приходится максимальное падение прикладываемого напряжения. Эти исследования можно условно разделить на изучение процессов поглощения и отражения в системе металл — окисел — электролит при наложении соответствующего электрического потенциала (электропоглощение, электроотражение). Электропоглощение относится к процессам, определяемым поверхностной окисной фазой.

По спектрам электропоглощения может быть определена ширина запрещенной зоны поверхностного окисла [3.33]. Метод электропоглощения может быть эффективно использован и для исследования процессов перераспределения компонентов скачка электродного потенциала при изменении потенциала электрода. На рис. 3.35 приведены кривые зависимости плотности тока I , обратной емкости C^{-1} и сигнала электроотражения $\Delta R/R$ от потенциала электрода.

Рис. 3.35. Зависимость плотности тока I , величины обратной емкости и электропоглощения $\Delta I/I$ от потенциала титанового электрода в 5 н. КОН [3.43].



полученные Акимовым и Розенфельдом на титане в растворе 5 н. КОН. Было показано, что в области перехода к пассивному состоянию происходит перелокализация скачка потенциала из слоя Гельмгольца (падение тока) на поверхностный окисел (рост сигнала электроотражения). При больших потенциалах происходит рост поверхностного окисла (линейная зависимость C^{-1} от φ) и все приращение потенциала связано с увеличением толщины. При этом напряженность поля в окисле не растет, о чем свидетельствует постоянство сигнала электропоглощения. Метод электропоглощения может быть эффективно использован для изучения фазовых превращений в поверхностных окислах, так как обычно спектры электропоглощения для различных фаз сильно отличаются. Так, Гобрект, Паац, Тул применили метод электропоглощения для изучения никеля в растворе 0,1 н. H_2SO_4 в диапазоне потенциалов между первичной и вторичной пассивацией (0,8—1,3 В). Им удалось наблюдать образование на поверхности пленки окиси никеля слоя, обогащенного ионами никеля с валентностью больше двух. Эти результаты были подтверждены изучением зависимости электропоглощения от частоты модулирующего напряжения. Электроотражение можно связывать с такими условиями работы электрода, когда окисная пленка очень тонка и ее влиянием на спектры электроотражения можно пренебречь. В этом случае модуляционные спектры позволяют получить информацию непосредственно о характере электронных состояний на границе металл — электролит. Природа наблюдаемых спектров электроотражения до настоящего времени не ясна, различные авторы связывали ее с изменением плотности электронов на поверхности металла, межзонными переходами, модуляцией времени релаксации электронов на поверхности, модуляцией оптических свойств электролита в двойном слое и т. д.

3.6. НАРУШЕНИЕ МАССОПЕРЕНОСА И НЕСТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ ВОДОРОДНЫХ И КИСЛОРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

В параграфе 3.1.1 подробно рассмотрены принципы построения электродов различного типа, а также конструктивные особенности наиболее распространенных газодиффузионных электродов. Эти электроды представляют собою многослойную композицию, которая осуществляет следующие функции: разделение газового и жидкостного компонентов, создание трехфазной границы, на которой протекает реакция, транспорт газа в зо-

ну реакции, отвод ионизированных продуктов анодной и катодной реакций в электролит, вывод электронов во внешнюю электрическую цепь и отвод окончательного продукта реакции. Эффективность разделения газового и жидкостного компонентов влияет на функциональную работоспособность электрода, а стабильность структуры активного и запорного слоев определяет его ресурсные характеристики.

Работа ТЭ с жидким свободным электролитом иногда сопровождается появлением газовых пузырьков в приэлектродном пространстве. Увеличение объема газовой фазы в электролите всегда нежелательно, а в некоторых случаях полностью определяет возможную продолжительность работы топливного элемента. Очевидно, что в случае гидрофильного запорного слоя это явление может быть связано с нарушением нормальной работы запорного слоя электрода, когда часть его пор свободна от жидкости, образуя сквозной канал для пробулькивающего газа. Общие условия появления сквозных газовых пор обсуждаются, в частности, в [3.34]. В дополнение к пробулькиванию описаны также механизмы диффузионного и миграционного натекания. Последнее связано с явлением капиллярного гистерезиса. Периодическое изменение давления (или условий смачивания) приводит к появлению защемленных жидкостью пузырей газа, которые, совершая хаотические блуждания, могут проникать в электролитную камеру. Практически удается полностью избавиться от пробулькивания и миграционного натекания выбором технологических и эксплуатационных параметров. Диффузионное натекание, происходящее за счет переноса газа в растворенном состоянии через поры, заполненные жидкостью, было исследовано в [3.35].

Концентрация растворенного газа у мениска жидкостной поры пропорциональна давлению газа в газовой фазе; в активном слое противоположного электрода концентрация газа близка к нулю. Концентрация растворенного газа вблизи газового пузыря пропорциональна давлению в нем. Диффузионное натекание связано лишь с ростом пузырей в электролитной камере после превышения ими определенного критического размера. При отсутствии газовых пузырей стационарного диффузионного натекания происходить не будет, хотя электролит пересыщен растворенным газом.

Из условия механического равновесия пузыря с электролитом можно записать

$$(r_{\text{п}})_{\text{кр}} \geq 2\sigma / (p_{\text{к}} - p_{\text{э}}), \quad (3.46)$$

где $r_{\text{п}}$ — радиус пузыря; $p_{\text{к}}$ — давление в газовой камере; $p_{\text{э}}$ — давление электролита.

Пузырек газа радиусом больше критического будет расти за счет диффузионного потока в него. Предполагая, что концентрация растворенного газа линейно уменьшается до нуля у противоположного электрода, можно определить область вблизи активного слоя, в которой возможен рост пузырей:

$$l \leq \Delta \left[1 - \frac{p_{\text{э}} + \frac{2\sigma}{r_{\text{п}}} - p_{\text{п}}}{p_{\text{к}} - p_{\text{п}}} \right], \quad (3.47)$$

где $p_{\text{п}}$ — равновесное давление водяных паров; Δ — расстояние между активными слоями электродов.

Минимальное давление водяного пара, при котором область возможного существования пузырей не ограничивается запорным слоем $l \geq d$, находится из условия

$$p_{\text{п}} = \frac{\Delta}{d} \left[p_{\text{э}} - p_{\text{к}} \left(1 - \frac{d}{\Delta} \right) \right], \quad (3.48)$$

где d — толщина запорного слоя.

Стационарная плотность потока диффузионного натекания

$$\tilde{G} = p^0 (p_{\text{э}} - p_{\text{п}}) \frac{\tilde{D}k}{d} + \left[(p_{\text{э}} - p_{\text{п}}) k \frac{\tilde{D}D}{\Delta \tilde{D} + dD} \right], \quad (3.49)$$

где $p^0 = p_{\text{к}} - p_{\text{п}}$ — парциальное давление газа в газовой камере; D и $\tilde{D}$ — истинный и эффективный коэффициенты диффузии газа в электролите; k — константа растворимости Генри.

В последнем выражении предполагается, что весь электролит на границе с активным слоем полностью насыщен газом. Однако такое предположение может быть сделано лишь в отсутствие тока. Если через элемент идет ток, то участки тыльной поверхности активности слоя между газовыми порами служат стоками натекающего из газовых пор газа. Предполагая диффузионный режим работы электрода, можно считать, что растворенный газ исчерпывается на расстоянии δ (рис. 3.36) от стенки газовой поры.

Тогда средняя по рассматриваемой поверхности концентрация газа (в линейном приближении)

$$C = \frac{aC_0 + 2\delta \frac{C_0}{2}}{a+b} \quad \text{при } \delta < b; \quad (3.50)$$

$$C = C_0 \quad \text{при } \delta \geq b,$$

где a — средняя ширина газовых пор; b — расстояние между газовыми порами; C_0 — концентрация растворен-

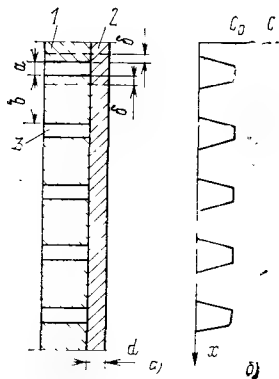


Рис. 3.36. Схема электрода (а) и распределение растворенного газа в электролите на границе запорного и активного слоев (б).

1 — активный слой; 2 — запорный слой; 3 — газовая пора.

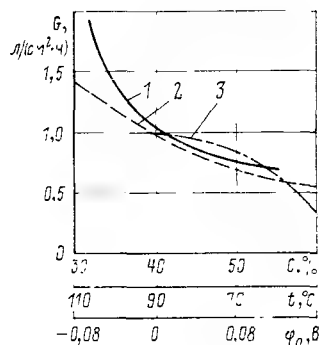


Рис. 3.37. Зависимость относительной плотности потока натекания G от концентрации электролита C (1), температуры t (2) и поляризации электрода ϕ_0 (3).

ного газа у границы раздела фаз; диффузионная длина

$$\delta = \sqrt{\frac{DC_0 nF}{J_0 s}} \exp\left(\frac{-F\phi_0}{4RT}\right); \quad (3.51)$$

n — заряд иона; F — число Фарадея; J_0 — плотность тока обмена; s — удельная поверхность; R — газовая постоянная; T — температура; ϕ_0 — поляризация электрода.

Максимальная плотность потока диффузионного натекания при наличии тока с учетом (3.50)

$$G_i = \left(1 - \frac{p_2 - p_3}{p_0 \alpha}\right) \frac{\alpha p_0}{\delta} (\tilde{D}_1 k_1 + \tilde{D}_2 k_2);$$

$$\alpha = \frac{\left(\frac{1 + \delta_1/a}{1 + b/a}\right) \tilde{D}_1 k_1 + \left(\frac{1 + \delta_2/a}{1 + b/a}\right) \tilde{D}_2 k_2}{\tilde{D}_1 k_1 + \tilde{D}_2 k_2}, \quad (3.52)$$

где δ_1 и δ_2 — диффузионные длины каждого электрода.

На рис. 3.37 приведены относительные плотности потока диффузионного натекания G , рассчитанные по вышеприведенным формулам. За единицу принято натекание при 90°C , давлении газа 0,13 МПа и концентрации электролита 40%.

Экспериментальные исследования на водородно-кислородных ТЭ, выполненные авторами, показали, что по составу натекающий газ практически полностью состоит из водорода, а также скорости его переноса значительно выше тех, которые получаются при оценках диффузионных потоков. К тому же было замечено, что при неизменных внешних физических параметрах и одинаковых структурных характеристиках электродов потоки натекания значительно различаются, что не может най-

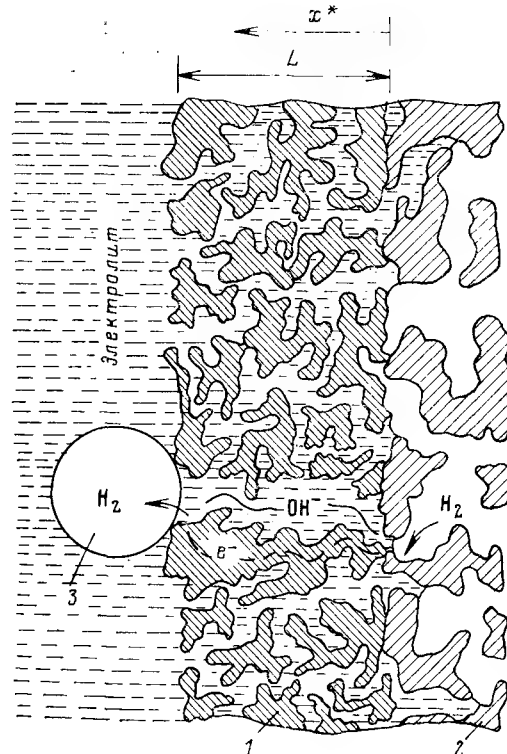


Рис. 3.38. Схема переноса водорода через запорный слой электрода. 1 — запорный слой; 2 — активный слой; 3 — пузырек водорода.

ти себе объяснение лишь в рамках диффузионной теории переноса. Было высказано предположение [3.36], что для некоторых газовых реагентов наряду с указанным диффузионным может присутствовать и электрохимический механизм переноса. Остановимся на электрохимической стороне явления.

Различные концентрации растворенного в электролите газа на противоположных сторонах запорного слоя электрода навязывают различные электрические потенциалы соответствующим участкам его материала. Если этот материал обладает электронной электропроводностью, то в нем работает газовый концентрационный ТЭ, замкнутый накоротко металлом запорного слоя (рис. 3.38).

Процессы переноса в участке газозапорного слоя, лежащего против пузырька, описываются следующей системой уравнений (в стационарном квазигомогенном одномерном приближении без учета сопротивления металла и при неизменном электрическом сопротивлении электролита):

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = AI; \quad (3.53a)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = BI; \quad (3.53b)$$

$$I = \sqrt{C} \exp(\varphi) - \exp(-\varphi), \quad (3.53b)$$

где $A = sL^2 J_0 / 2F \tilde{D} C_0^*$; $B = 2s \rho J_0 L^2 F / RT$; $x = x^* / L$; $C = C^* / C_0^*$; $I = J^* / J_0$; $\varphi = 2FV / RT$; s — удельная поверхность запорного слоя; L — его толщина; F — число Фарадея; $\tilde{D}$ — эффективный коэффициент диффузии; C_0^* — концентрация молекулярного водорода в электролите на границе с газом газовой камеры; ρ — удельное электрическое сопротивление электролита; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; V — сдвиг потенциала от равновесного при $C^* = C_0^*$; J_0 — плотность тока обмена при $C=1$; J^* — фарадеевский ток; C^* — концентрация водорода в электролите; x^* — координата.

Если омическое падение потенциала в электролите в порах против пузырька значительно меньше разности потенциалов по обеим сторонам запорного слоя

$$(J^*)_{\text{ср}} L \ll - \frac{RT}{F} \ln C_1,$$

где $(J^*)_{\text{ср}}$ — средняя по толщине запорного слоя плотность тока, а $C_1 = C$ при $X=1$, то омическое падение потенциала не может существенно сказаться на процессах переноса и можно положить потенциал электролита постоянным. Тогда система (3.53) сведется к одному уравнению

$$\frac{d^2 C}{dX^2} = A [\sqrt{C} \exp(\varphi) - \exp(-\varphi)]. \quad (3.54)$$

Если ограничиться областью малого превышения давления в газовой камере над давлением электролита ($C \approx 1$), то уравнение (3.54) может быть заменено निжеследующим, допускающим аналитическое решение,

$$\frac{d^2 C}{dX^2} = A \left[\frac{C+1}{2} \exp(\varphi) - \exp(-\varphi) \right]. \quad (3.55)$$

Решение уравнения (3.55) с граничными условиями $C=1$ при $X=0$ и $C=C_1$ при $x=1$ имеет вид

$$C = 2 \left\{ \frac{1}{\text{sh} \beta} [(1-\alpha) \text{sh} \beta (1-X) + (C_1 - \alpha) \text{sh} \beta X] + \alpha - 1 \right\}, \quad (3.56)$$

где $\alpha = \exp(-2\varphi)$; $\beta^2 = A/2 \exp(\varphi)$.

Уравнение (3.55) позволяет рассчитать поля концентраций и оценить поток к пузырьку. Максимальный электрохимический перенос будет иметь место при

$$\tilde{D} \frac{dC^*}{dX^*} \Big|_{x^*=0} = \tilde{D} \Big|_{x^*=\alpha} \frac{dC^*}{dX^*}. \quad (3.57)$$

Это условие позволяет определить $\varphi = \varphi_0$ при $(J^*)_{\text{ср}} = 0$ и $\alpha_0 = (1+C_1)/2$; $\varphi_0 = \frac{1}{2} \ln \frac{2}{C+1}$. Максимальный ток

$$G_0 = -\tilde{D} \frac{C_0^*}{L} \frac{dC}{dX}; \quad (3.58)$$

$$G_0 = \tilde{D} \frac{C_0^*}{L} \frac{\beta_0 (1-C_1)}{2 \text{sh} \beta_0} (\text{ch} \beta_0 + 1) \quad (3.59)$$

или

$$G_0 = G_{\text{диф}} \frac{\beta_0 (\text{ch} \beta_0 + 1)}{2 \text{sh} \beta_0}, \quad (3.60)$$

где $G_{\text{диф}} = \tilde{D} \frac{C_0^*}{L} (1-C_1)$ — поток молекулярной диффузии.

Увеличение переноса за счет электрохимических процессов определяется коэффициентом

$$G = \frac{G_0}{G_{\text{диф}}} = \frac{\beta_0 (\text{ch } \beta_0 + 1)}{2 \text{sh } \beta_0}, \quad (3.61)$$

где

$$\beta_0^2 = A \exp(\varphi_0); \quad \beta_0 = \sqrt{A} \sqrt{\frac{2}{1 + C_1}}.$$

На рис. 3.39 представлены поля концентрации растворенного газа, определенные по (3.56), а также рассчитанные на ЭВМ по системе (3.53).

На рис. 3.40 показан вклад электрохимических процессов в переносе газа. Уравнение (3.61) показывает,

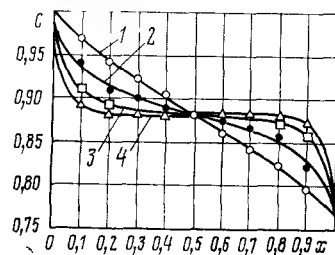


Рис. 3.39. Распределение относительной концентрации водорода по относительной толщине запорного слоя в зависимости от плотности тока обмена. 1 — 0; 2 — 100 А/м²; 3 — 1000 А/м² (аналитический расчет); 4 — 1000 А/м² (расчет на ЭВМ).

что перенос через «малоактивные» запорные слои ($J_0 = 10^{-1}$ А/м²; $A = 1$) хорошо описывается молекулярным механизмом ($G \approx 1$). Для «активных» запорных слоев ($J_0 = 10$ А/м²; $A = 100$) перенос определяется электрохимическими процессами ($G = 10$). Различные в результатах аналитического и численного решений, представленных на рис. 3.39 и 3.40, отражает в основном влияние электрического сопротивления электролита. Как видно, определяющее влияние на электрохимический перенос водорода через электрод оказывает активность его запорного слоя. Хотя на практике при изготовлении катализатор специально не вносится в запорный слой, однако в процессе длительной эксплуатации или нарушения режимов хранения ТЭ в заправленном состоянии возможно попадание дисперсного катализатора на тыльную сторону запорного слоя водородного электрода. Аналогичные выводы были сделаны в [3.37], где исследован эффект «электрохимического перетекания» водорода на близких по конструкции газодиффузионных электродах.

Процесс аномального газопереноса наблюдается также в электродах с гидрофобным гидрозапорным слоем при наличии положительного градиента давления со сто-

роны жидкости. Исследование самопроизвольного пробуживания газа через электроды такого типа показало, что явление не зависит от протекающих электрохимических процессов и связано с физическими свойствами пористых сред, а именно структурными характеристиками гидрофобной части электрода [3.38].

Если лиофобная микропористая мембрана одной стороной обращена к летучей жидкости, а другой к газу, то газ может протекать через мембрану и самопроизвольно пробуживать через жидкость против значительного давления при условии, что поры достаточно малы и выполняются некоторые необходимые условия (рис. 3.41). Если к мембране подходит поток сухого газа, подогретого до температуры жидкости, пробуживание устойчиво. Если газ подогрет и насыщен парами при температуре жидкости, пробуживание прекращается. Скорость пробуживания тем меньше, чем меньше летучесть жидкости (летучесть пропорциональ-

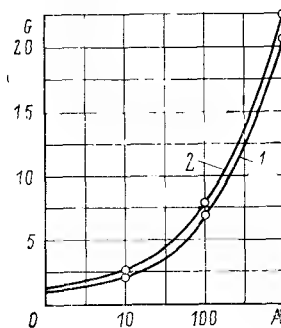
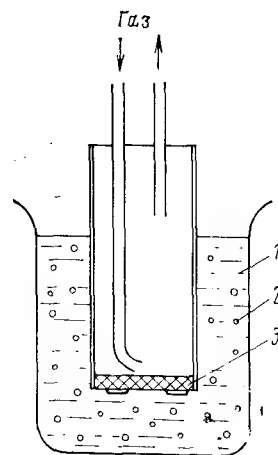


Рис. 3.40. Зависимость электрохимического переноса водорода от активности запорного слоя.

1 — численный расчет на ЭВМ; 2 — аналитический расчет.



на давлению насыщенных паров). С ростом температуры жидкости скорость пробуживания возрастает.

Явление пробуживания газа связывалось с существованием стефановского потока пара от жидкости к газу через капилляры. Из соображений размерности была оценена скорость массопереноса и соответствующий ей (по формуле Пуазейля) перепад дав-

Рис. 3.41. Пробуживание газа в жидкости.

1 — жидкость; 2 — пузырьки газа; 3 — пористая лиофобная мембрана.

ления в поре, а из рассмотрения устойчивости капиллярного мениска рассчитано критическое капиллярное давление [3.39]. Движущей силой эффекта пробулькивания также назывался градиент парциального давления газа, вызываемый наличием градиента парциального давления паров жидкости от границы раздела газа и жидкости к открытым концам пор мембраны.

Была решена задача диффузии бинарной газовой смеси в пористом теле с учетом изменения общего давления. Предложенное описание имеет статистическое обоснование и удовлетворительную физическую интерпретацию полученных предельных выражений. Последовательная количественная теория явления на примере пористой фторопластовой мембраны, разделяющей воздух и воду, изложена в [3.40].

Поровое пространство мембраны заполнено бинарной газовой смесью, давление которой равно $p_1 + p_2$, где p_1 — парциальное давление паров воды, а p_2 — парциальное давление воздуха. Парциальное давление насыщенных паров воды p^0_1 на стороне мембраны, граничащей с водой, определяется ее температурой, а на «газовой» стороне мембраны в условиях достаточного конвективного обмена воздуха может быть принято равным нулю. В стационарном случае источников и стоков нет, поэтому поток воздуха повсюду равен нулю и в соответствии с оценками течение может считаться пуазейлевским. Так как p^0_1 задано, то для того, чтобы оценить перепад суммарного давления смеси на границе газ — жидкость, необходимо рассчитать соответствующее парциальное давление воздуха p^0_2 .

Уравнение для p^0 имеет вид

$$-2\alpha \ln p^0_2 = (p^0_1 + p^0_2)^2 - 1, \quad (3.62)$$

где

$$\alpha = \frac{T p_D (p_1 + p_2) D \eta}{T^2_D p_2 K l}$$

— безразмерный параметр задачи; p_1 и p_2 — давления на «газовой» стороне мембраны; D — коэффициент взаимной диффузии; T — температура; η — динамическая вязкость паров воды; K — газовая проницаемость пористой среды; l — извилистость пор; T_D и p_D — температура и давление, при которых взято значение D .

Так как коэффициент диффузии обратно пропорцио-

нален суммарному давлению, то $D(p_1 + p_2)$ — величина постоянная и, следовательно, α зависит только от T .

При $\alpha \rightarrow 0$, что соответствует бесконечной газовой проницаемости K ,

$$(p^0_1 + p^0_2) \rightarrow 1, \quad (3.63)$$

т. е. давление газовой смеси на границе с жидкостью равно давлению на газовой стороне в силу того, что конвективные потоки быстро выравнивают градиент суммарного давления.

При $\alpha \rightarrow \infty$, что соответствует нулевой проницаемости (и увеличению влияния пористого тела),

$$p^0_2 \rightarrow 1 \quad (3.64)$$

и

$$(p^0_1 + p^0_2) \rightarrow (1 + p^0_1), \quad (3.65)$$

т. е. давление на границе с жидкостью превышает давление на газовой стороне на парциальное давление насыщенных паров воды.

В реальном случае при конечных значениях

$$1 < (p^0_1 + p^0_2) < (1 + p^0_1), \quad (3.66)$$

т. е. имеется некоторый перепад давления, который и вызывает пробулькивание.

Не меньший физический интерес и практическую трудность устранения представляет явление катодного промокания, которое первоначально было обнаружено у гидрофобных воздушных электродов. Оно заключается в постепенном заполнении газового порового пространства электрода щелочным электролитом и сопровождается падением электрохимической активности. Образование капель на активном слое катодов наблюдалось А. Клаусом и др. в батарее ТЭ при подаче в нее топлива и окислителя. Капли жидкости появлялись на катоде за время, варьировавшееся от нескольких минут до часа. При этом анод оставался совершенно сухим. Оба электрода ТЭ были сделаны одинаково, и если менялись места топлива и окислителя, то электрод, бывший ранее катодом, становился сухим со стороны газа, а новый катод начинал запотевать. Причиной этого явления был назван электроосмос, однако это вызывает существенные возражения. Электроосмос в концентрированных

электролитах, таких как раствор 6 М КОН, невозможен, так как потенциал практически равен нулю.

Было замечено, что скорость образования капель электролита пропорциональна току нагрузки. Это явление наблюдалось также и тогда, когда один из электродов доходил до потенциала выделения водорода. Концентрация электролита в каплях приблизительно в 2 раза больше, чем в основном объеме. В качестве объяснения этого явления были приведены суждения о соотношении диффузии воды и гидратированных катионов $K(H_2O)^+$ в жидкостных порах электрода. Отношение коэффициентов диффузии воды и щелочи пропорционально отношению их молекулярных масс и равно 3,1. Пренебрегая изменением плотности в ходе реакции и предполагая, что массоперенос КОН протекает в стационарных условиях, получаем:

$$\text{выход } H_2O = (3,1t^+ - 0,5)I/F, \quad (3.67)$$

где t^+ — число переноса катиона, а $0,5I/F$ — количество воды, потребляемой в катодной реакции.

Если $t^+ > 0,16$, то появление воды внутри поры будет вызывать увеличение КОН внутри поры вследствие уменьшенной диффузии КОН. Избыток КОН будет приводить к затоплению пор. Принимая во внимание изменение плотности в диапазоне между 5 н и 10 н КОН, получаем

$$\text{выход } H_2O = (1,1t^+ - 0,5)I/F. \quad (3.68)$$

Промоканию благоприятствует наличие в электроде очень малых пор, которые требуют значительного давления для создания обратного гидравлического потока.

Может быть дано и другое объяснение явления. Движущей силой эффекта промокания является градиент парциального давления водяного пара в порах, приводящий к изотермической дистилляции. Давление пара над раствором уменьшается с увеличением концентрации растворенного вещества. В тех порах электрода, где концентрация электролита возрастает во время прохождения тока, вода испаряется из менее концентрированного раствора на электролитной стороне и конденсируется в более концентрированном растворе на газовой стороне. Таким образом, в порах возникает градиент парциального давления водяного пара с результирующей

диффузией по направлению к газовой стороне. За счет этого объем электролита в порах на газовой стороне увеличивается, вызывая давление, которое выталкивает часть электролита из этих пор на газовую сторону в виде капель.

Приведенное объяснение механизма промокания хорошо согласуется с наблюдаемыми зависимостями скорости промокания от тока нагрузки (рис. 3.42) и концентрации электролита (рис. 3.43).

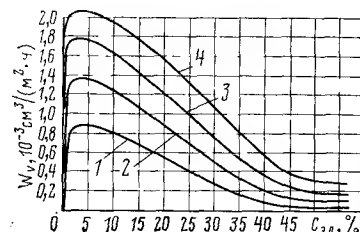


Рис. 3.42. Зависимость объемной скорости катодного промокания от концентрации электролита при различных плотностях тока.

1 — 0,025 А/см²; 2 — 0,05 А/см²; 3 — 0,1 А/см²; 4 — 0,2 А/см²; T = 70°C; Δp_{г/а} = 0,03 МПа.

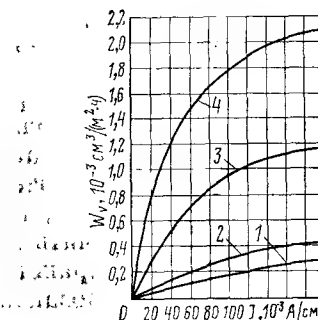


Рис. 3.43. Зависимость объемной скорости катодного промокания от плотности тока при различных концентрациях электролита: 52,6% (1), 42,5% (2), 26,5% (3), 5,7% (4); T = 70°C; Δp_{г/а} = 0,03 МПа.

Однако выполненные нами дополнительные экспериментальные исследования поведения промокающих электродов с гидрофильным запорным и гидрофобизированным активным слоями, работающих со значительным перепадом давления газ — электролит (до 0,07 МПа), с помощью методов микрокиносъемки (рис. 3.44) заставляют усомниться в корректности предложенного механизма процесса. Оказалось, что электроды промокают тогда, когда не протекает электрохимическая реакция, но с поверхности электрода на газовой стороне происходит испарение воды. И это промокание тем интенсивнее, чем выше скорость испарения. И наоборот, под током нагрузки подача на реакцию увлажненного газа способна полностью прекратить процесс промокания.

Эти исследования, а также исследования динамического поведения пленок электролита на полупогружен-

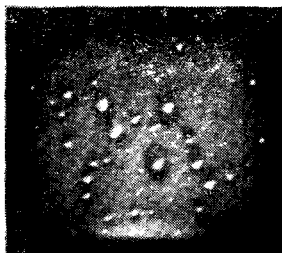


Рис. 3.44. Капли электролита на газовой стороне электрода («промокание»).

ных электродах позволили предположить следующий механизм процесса промокания.

Пленка электролита в зоне трехфазной границы получает подвижность в направлении к газу за счет сил

поверхностного натяжения, градиент которых появляется за счет возникновения градиента концентрации. Поверхностное натяжение для раствора КОН увеличивается с увеличением концентрации $d\sigma/dc = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1} \times \text{Моль}^{-1}$ при 18°C в диапазоне $3 \text{ М} < C < 12,5 \text{ М}$. Известно, что достаточно очень небольшого градиента поверхностного натяжения, чтобы вызвать заметное движение тонких пленок. Учитывая то, что внутренняя поверхность порового пространства активного слоя электрода представляет собой мозаичную структуру из гидрофильных гранул катализатора и гидрофобных участков пластмассового связующего, можно предположить, что в некоторых местах складываются условия для дробления пленок на отдельные мелкие (первичные) капли электролита. Поскольку этот процесс идет непрерывно, то первичные капли агрегируются в более крупные, положение которых внутри активного слоя определяется как результат взаимодействия отдельных капиллярных сил ограничивающих их менисков электролита. Часть этого электролита должна возвращаться в основной его объем (в нормально смоченную зону электрода), а другая может выходить на газовую сторону. Очевидно, что интенсивность этого процесса определяется скоростью генерации первичных капель и соотношением гидрофильных и гидрофобных поверхностей в структуре активного слоя электрода. Количественное описание предложенного механизма процесса промокания представляет определенные трудности, однако развитые модельные представления не только качественно хорошо согласуются со всей суммой экспериментально наблюдаемых фактов, но и позволили разработать электроды, в которых этот процесс локализован в активном слое и не оказывается на функциональной работоспособности.

Основные процессы генерации электрической энергии, транспортировки реагентов к месту реакции и отвод продуктов реакции, съем избыточного тепла происходят в ТЭ. Топливный элемент является частью батареи ЭХГ, в которую кроме ТЭ входят коммутационные узлы, обеспечивающие распределение рабочих реагентов по отдельным ТЭ, отвод продуктов реакции, генерируемой энергии, инертных примесей, а также съем избыточного тепла.

Кинетические процессы при генерации электрической энергии рассмотрены в гл. 2, классификация ТЭ приведена в гл. 3, настоящая глава посвящена некоторым «вторичным» процессам, сопровождающим основной процесс токообразования, и оказывающим существенное влияние на эффективность работы ЭХГ в целом.

Следует отметить, что если по кинетике основного токообразующего процесса имеется обширная литература, то по данному разделу обобщающие работы практически отсутствуют, что объясняется тесной зависимостью особенностей «вторичных» процессов от конкретных реализаций ЭХГ. Тем не менее, в настоящей главе будут изложены методологические принципы расчета теплообмена ТЭ, оптимизации токосъема, вывода накапливающихся инертных примесей. Основные материалы базируются на работе водородно-кислородных и водородно-воздушных ТЭ, однако эти задачи типичны и для других видов ТЭ.

4.1. ТЕПЛОВЫЕ РЕЖИМЫ ТЭ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Температурное поле ТЭ определяет надежность его работы и КПД всей энергоустановки. Топливный элемент представляет собой сложную в теплофизическом отношении систему с движущимися по многочисленным каналам агентами, имеющими различные температуры, и источниками и стоками тепла, зависящими от полей температур и скоростей движения агентов. Тепловыделения в ТЭ обуславливаются электрической нагрузкой ЭХГ, наличием диссипативных потерь энергии в результате протекания электрохимической реакции, а также

омических потерь на электродах, токосъемах и в электролите. Эти потери являются функцией поля температур ТЭ, однородности свойств материала и конструктивных особенностей ТЭ. В камерах ТЭ происходят процессы диффузии, обусловленные образованием воды в электролитных полостях, испарением в поток реагентов и поглощением реагентов из парогазовой смеси.

Тепловой расчет ТЭ базируется на решении сложной нелинейной системы дифференциальных уравнений, описывающих поля температур, потенциалов давлений, концентраций, т. е. решении ряда так называемых сопряженных задач. В полном объеме решение указанных задач представляет серьезные трудности, и, как правило, не ставится задача получить исчерпывающую картину полей температур и связанных с ними полей концентраций, давлений и т. п., а либо определить температуры в некоторых характерных точках, либо найти некоторые интегральные параметры, характеризующие работу ЭХГ в целом.

Особенности задачи теплообмена в ТЭ непосредственно связаны с принятой в том или ином ЭХГ схемой термостатирования, а также и с общей схемой и конструкцией ЭХГ. Возможны различные пути вывода теплоты из зоны реакции: теплопроводностью по элементам конструкции (а в некоторых схемах — далее по ребрам в окружающую среду), вынужденной и естественной конвекцией жидкого электролита, вынужденной конвекцией движущихся реагентов и, наконец, испаряющейся водой. В зависимости от схемы и конструкции ЭХГ и использованной схемы термостатирования обычно происходит либо полное исключение того или иного канала съема теплоты, либо настолько существенное уменьшение его влияния, что им можно пренебречь. В наиболее распространенной схеме термостатирования жидким проточным электролитом теплота удаляется в основном вынужденной конвекцией, эффектами естественной конвекции и теплопроводности можно пренебречь. Наиболее просто система термостатирования построена в ЭХГ фирмы «Сименс» [4.1]; в них удаление как теплоты, так и воды осуществляется только проточным электролитом, поэтому имеется только один канал съема теплоты, и задача построения системы термостатирования в этих разработках свелась в основном к осуществлению мероприятий, обеспечивающих равномерную раздачу

электролита между параллельно включенными ТЭ.

В ЭХГ для космического корабля «Аполлон» используется система термостатирования с двумя каналами отвода теплоты — сбросом в окружающую среду через поверхность корпуса и циркуляцией водорода. Очевидно, применительно именно к этому проекту решались задачи Гидасовым и другими авторами [4.2]. Батарея ТЭ в этих работах рассматривалась как сплошное тело (параллелепипед), имеющее внутри себя плоские каналы, на граничных поверхностях которого задана некоторая температура стенки (или среды) и которое по этим каналам в одном направлении омывается охлаждающей средой. Мощность тепловыделения, определяемая диссипацией энергии, считается равномерно распределенной по объему. Уравнение энергии для этой задачи решается аналитически в рядах; значения максимальных температур для разных условий конвективного теплообмена приведены в виде номограмм.

В системах термостатирования с проточным электролитом большое значение имеет равномерность раздачи электролита не только между параллельно включенными ТЭ, но и по поверхности электродов, так как наличие застойных зон может привести к значительному локальному перегреву электродов. Решение этой задачи требует исследования гидромеханики и теплообмена при движении жидкости в канале, затесненном сеткой (сепаратором), в стенках которого распределены равномерно источники тепловыделения.

В [4.3] дается метод решения этой задачи при малых значениях числа Рейнольдса, когда для анализа движения жидкости может быть использован закон Дарси. В работе показано, что при плотности источников теплоты, зависящих только от температуры, а также при пренебрежении молекулярными процессами переноса теплоты и тепловым излучением изотермы совпадают с линиями равных времен — геометрическим местом точек $\tau(n_0, n) = \text{const}$, достигаемых частицами жидкости за одинаковые промежутки времени. Таким образом, для расчета температурного поля камеры ТЭ не нужно знать поля скоростей, а требуется определить только интегральные характеристики — линии равных времен.

Рассматриваемая задача может быть решена аналитическим путем в случае точечного ввода и вывода жидкости, т. е. когда входное и выходное отверстия канала имеют небольшие диаметры. Аналитическое решение задачи определения поля температур плоского канала неприменимо в случае протяженного ввода и вывода жидкости. Поэтому для тепловых расчетов камер ТЭ целесообразно использование метода физического моделирования, который позволяет получать линии равных времен на специально изготовленной установке.

Если в определенный момент времени жидкость, подаваемая на вход в прозрачную модель камеры ТЭ, изменила свой цвет, фронты движения этой жидкости с измененным цветом будут являться линиями равных времен и, следовательно, изотермами, значения которых могут быть рассчитаны. Легко показать, что если при проведе-

нии эксперимента через модель камеры прокачивалась жидкость с расходом m_t , а через реальный ТЭ — жидкость, имеющая плотность ρ' и удельную теплоемкость c'_p , с расходом m'_t , температурное поле камеры определялось уравнением

$$\bar{T}_n - \bar{T}_0 = \tau_n \frac{2\sigma_c}{\rho' c'_p e h} \frac{m_t}{m'_t}, \quad (4.1)$$

где $\bar{T}_0$, $\bar{T}_n$ — температуры на входе и в точках, достигнутых фронтом окрашенной жидкости за время τ_n ; h — толщина камеры; e — пористость сепаратора.

Для регистрации прохождения фронта окрашенной жидкости по моделям камер ТЭ был разработан и создан специальный стенд (рис. 4.1). Стенд состоял из модели камеры ТЭ, системы, обеспечивающей постоянный расход воды через модель, устройства для ввода окрашенной жидкости, осветителя и киноаппарата. Модель камеры представляла собой трафарет, зажатый между двух плит, выполненных из органического стекла. Трафарет изготовлялся из листа плотного картона и имел в центре вырез, конфигурация которого соответствовала конфигурации камеры. Постоянный расход воды через модель осуществлялся системой баков, уровень воды в верхнем баке не изменялся в течение всего эксперимента. Измерение расхода воды проводилось путем измерения ее объема на выходе из модели за определенный период времени.

Фронт окрашенной жидкости получался путем введения небольшого количества туши в канал, находящийся непосредственно на входе в исследуемую модель. Тушь подавалась из коллектора через ряд каналов, выполненных в верхней плите, и проходила через сетку, на которой происходило перемешивание ее с рабочей жидкостью. Съемка движения фронта окрашенной жидкости производилась киноаппаратом, в плоскости модели камеры устанавливался секундомер, показания которого фиксировались на киноплёнке. Для получения гидравлической характеристики камеры в трафарете делались специальные прорезы, соединяющие камеру с отборами давления.

Описанная установка позволяет производить киносъемку движения фронта окрашенной жидкости по моделям камеры ТЭ с фиксацией времени съемки каждого кадра. При этом поддерживается постоянным и измеряется расход воды через модель. С обработанной киноплёнки при помощи проектора на контур камеры, изображенный на листе бумаги, наносятся последовательно фотографии движения фронта жидкости. Как было показано выше, полученные таким образом фронты являются одновременно изотермами. Задаваясь свойствами агента, проходящего через камеру элемента, тепловыделениями и геометрическими характеристиками камеры, а также используя значения интервалов времени между моментами фиксации различных фронтов, по уравнению (4.1) определяют численные значения этих изотерм.

Методом физического моделирования были исследованы топливные элементы с проточным электролитом и найдены оптимальные конфигурации их камер. На рис. 4.2 показаны восемь фотографий, снятых в различные моменты движения фронта окрашенной жидкости по модели электролитной камеры топливного элемента. На этом же рисунке представлены фронты движения, совмещенные на одном чертеже. В табл. 4.1 приведены значения τ_n для каждого кинокадра и

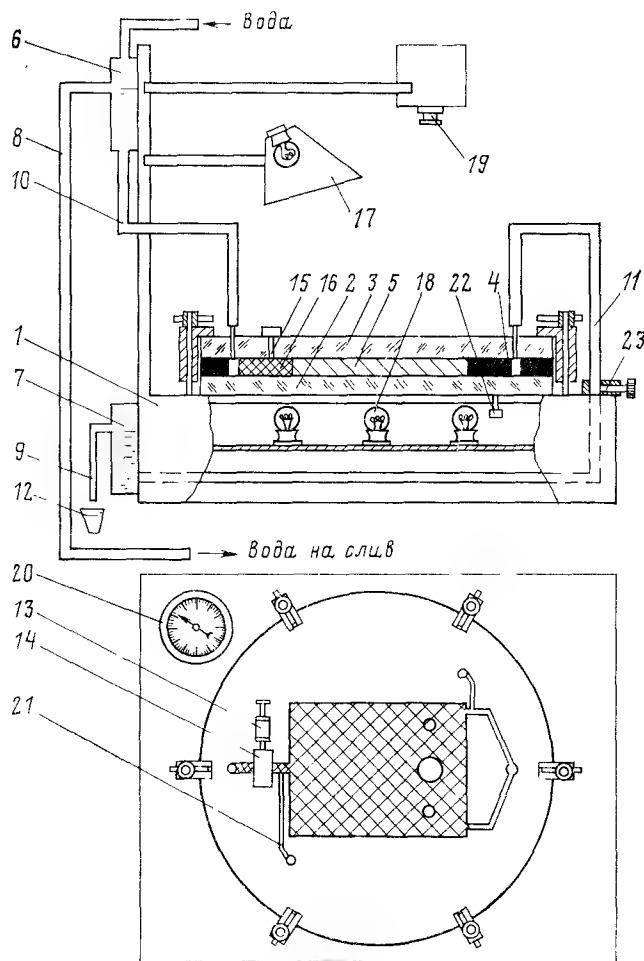


Рис. 4.1. Схема стенда для определения температурных полей камер ТЭ методом физического моделирования.

1 — рабочий стол; 2 и 3 — прозрачные плиты модели; 4 — трафарет; 5 — сепаратор; 6 и 7 — баки; 8—11 — соединительные магистрали; 12 — мерный сосуд; 13 — узел ввода окрашенной жидкости; 14 и 15 — коллектор и каналы ввода окрашенной жидкости в модель; 16 — сетка; 17 и 18 — лампы освещения; 19 — киноаппарат; 20 — секундомер; 21 и 22 — каналы и отборы давления; 23 — регулятор расхода воды.

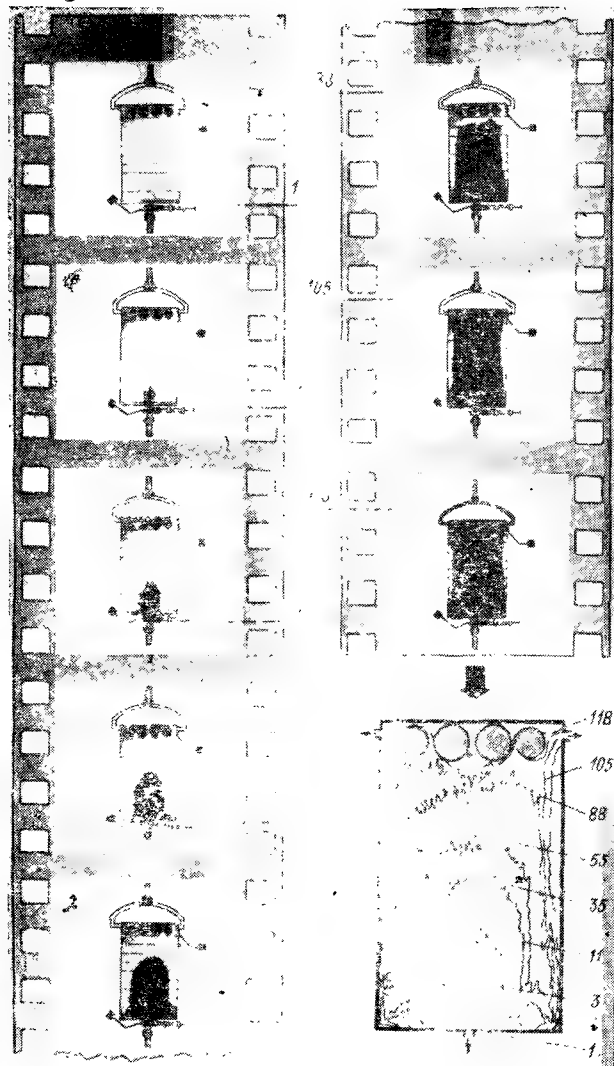


Рис. 4.2. Фотографии движения фронта окрашенной жидкости по модели с электролитной камерой ТЭ с проточным электролитом (кинокадры № 1, 3, 11, 35, 55, 88, 105 и 118).

Таблица 4.1. Значения величин τ_n и $\bar{T}_n$, соответствующие различным фронтам движения жидкости по электролитной камере ТЭ с проточным электролитом

№ кадра	1	3	11	35	55	88	105	118
τ_n , с	0	0,2	1,2	4,0	6,3	10,0	12,2	13,8
$\bar{T}_n$, °C	70,0	70,1	70,5	71,7	72,7	74,3	75,2	75,9

рассчитанные значения $\bar{T}_n$ при следующих параметрах: $\rho' = 1300$ кг/м³; $c'_p = 3000$ Дж/(кг·К); $h = 1$ мм; $\varepsilon = 0,8$; $m_i = 1,73$ г/с; $m'_i = 0,5$ г/с; $q_c = 193$ Вт/м²; $\bar{T}_0 = 70^\circ\text{C}$. На рис. 4.3 представлены изотермы электролитной камеры ТЭ.

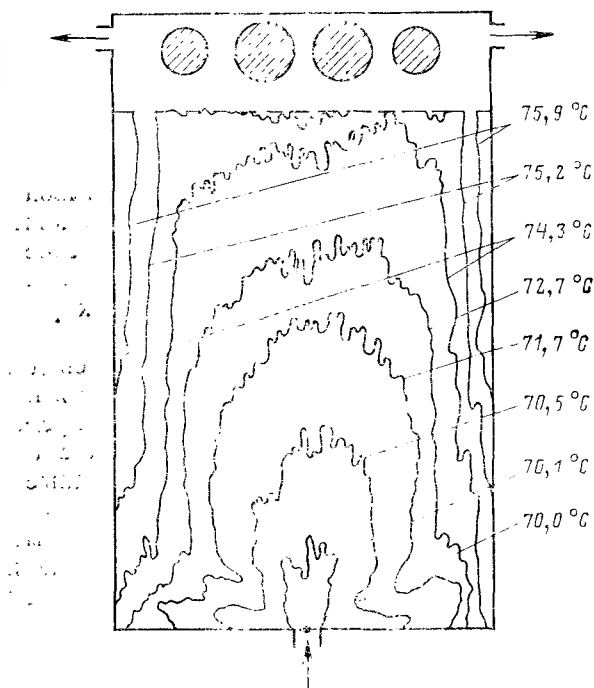


Рис. 4.3. Температурное поле электролитной камеры ТЭ с проточным электролитом при удельной мощности тепловыделений $q_c = 193$ Вт/м² и расходе электролита $m'_i = 0,5$ г/с.

4.2. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ТОКООТВОДЯЩЕЙ ОСНОВЫ

Тенденции к уменьшению массо-габаритных характеристик, в частности толщины токоотводящей основы электродов и сечения токовых выводов, в современных электродах ТЭ при значительных развитых рабочих поверхностях могут привести к существенному снижению выходных характеристик ТЭ по сравнению с теоретическими, вызванному следующими причинами.

Падение потенциалов по модулю поверхности электродов за счет его сопротивления ($\alpha = \rho / \delta$, где ρ — удельное сопротивление, а δ — толщина токоотводящей основы электрода) приводит к тому, что точки, удаленные от токовыводящих частей, поляризуются меньше и поэтому работают при меньших плотностях тока. Вследствие этого ТЭ генерирует меньше тока, чем можно было бы ожидать исходя из измеренной разности потенциалов на внешних краях электродов.

Этот эффект существенно увеличивается, если током производится не по всему внешнему краю электрода, а лишь по его части. При этом линии электрического тока искривляются (явление «стягивания») и электрическое сопротивление возрастает тем больше, чем меньше размер присоединительной части токовыводов.

Омические потери в месте присоединения токовыводящих частей к электродам (переходное омическое сопротивление) и в токовыводящих узлах на участках, где не генерируется электроэнергия, имеют также характер паразитной нагрузки.

Метод исследования работы ТЭ обычно сводится к нахождению распределения полей потенциалов и плотностей тока на электродах. Однако картины распределения этих полей могут дать только качественное представление о влиянии омических потерь на выходные характеристики ТЭ.

Бельтцером и Горовицем (США) предложена методика расчета потерь по току на одном электроде при условии одномерности поля потенциалов и вводится понятие коэффициента эффективности токосъема как отношения реально снимаемого тока на одном электроде к «идеальному», который можно было бы получить, если бы омические потери были равны нулю, при одном и том же напряжении на внешнем крае электрода.

Однако способ определения этого коэффициента, предлагаемый авторами статьи, не учитывает, что в ре-

альных ТЭ, во-первых, работает не один, а совместно два электрода, во-вторых, поле потенциалов неоднородно и, в-третьих, ток снимается не с внешних краев электродов, а с бортов, соединенных с токоотводящей основой электродов проводниками с некоторым омическим сопротивлением.

В связи с этим ставится задача найти количественные методы оценки омических потерь по токовыводящим частям применительно к реальным конструкциям ТЭ и провести соответствующие исследования с целью оптимизации этих конструкций.

Для количественной оценки удобно ввести интегральный параметр — коэффициент эффективности токосъема f_i как отношение реально снимаемого тока I_p к «идеальному» $I_{ид}$, который можно было бы получить, если бы омические потери были равны нулю, при одном и том же напряжении на бортах ТЭ.

«Идеальный» ток может быть определен из локальных поляризационных кривых электродов ТЭ для данных температуры, концентрации электролита и т. д.

Рассмотрим поле между двумя плоскими электродами, бесконечными в направлении оси z , ограниченными изоляторами в плоскостях $x=0$ и $x=l$. Расстояние между электродами d . Подвод и отвод тока осуществляются по линии пересечения электродов с плоскостью $x=0$.

При нахождении поля в межэлектродном зазоре будем учитывать падение напряжения по электродам и их поляризацию. При этом допустим, что скачок потенциала ($\varphi_m - \varphi_n$) на каждом из электродов линейно зависит от плотности тока. Следуя методике, предложенной Тобиасом и Вайсманом, описанную задачу будем решать с помощью функции тока $\psi(x, y)$, которая является непрерывной вместе со своими производными в рассматриваемой области [в отличие от потенциала $\varphi(x, y)$].

Уравнение Лапласа для функции тока и граничные условия имеют следующий вид:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = 0; \quad (4.2)$$

$$\psi(0, y) = 0; \quad \psi(l, y) = I \quad (4.3)$$

при $0 \leq y \leq d$;

$$\left. \begin{aligned} \varphi_m(x, 0) - \varphi_n(x, 0) &= -\varphi_{01} + s_1 \frac{\partial \psi}{\partial x}; \\ \varphi_m(x, d) - \varphi_n(x, d) &= \varphi_{02} - s_2 \frac{\partial \psi}{\partial x}; \end{aligned} \right\} \quad (4.4)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \psi(x, 0)}{\partial x} &= -\alpha_1 [I - \psi(x, 0)]; \\ \frac{\partial \psi(x, d)}{\partial x} &= \alpha_2 [I - \psi(x, d)], \end{aligned} \right\} \quad (4.5)$$

где Φ_0 — скачок потенциала при нулевой плотности тока; s — наклон поляризационной кривой электрода; $\alpha = \rho/\delta$; ρ и δ — удельное сопротивление и толщина материала электрода; I — полный ток в электролите.

Найдя решение для функции тока, можно с помощью условий Коши — Римана во внутренней области ТЭ определить потенциальную функцию и разность потенциалов между любыми соответствующими точками на электродах, в том числе и на токосъемных участках электродов, что дает ВАХ ТЭ

$$U = U^* - I \left\{ \frac{s_1 + s_2}{l} - \frac{d}{\sigma l} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{C_n} \left[\frac{1}{l} (s_2 C_{n_4} + s_1 C_{n_3}) + \frac{1}{\sigma \pi n} (C_{n_2} - C_{n_1}) \right] \right\}; \quad (4.6)$$

$$U^* = \varphi_{01} + \varphi_{02},$$

где σ — удельная проводимость электролита; $C_n, C_{n_1} \dots$ — постоянные коэффициенты, зависящие от тангенса угла наклона поляризационной кривой, геометрических характеристик, удельного поверхностного сопротивления токоотводящей основы электродов.

Аналогичное выражение для ВАХ можно получить, решая задачу для асимметричного токосъема, когда подвод тока осуществляется, например, в точке $(0, 0)$, а отвод в точке (l, d) .

Анализируя выражение (4.6), легко показать, что при $\sigma \rightarrow \infty$ и $\alpha \rightarrow 0$ оно преобразуется в идеальную ВАХ

$$U = U^* - I \left(\frac{s_1 + s_2}{l} \right). \quad (4.7)$$

Ток, вычисленный по (4.7), примем за идеальный, сравним его с током по (4.6) и при том же напряжении получим коэффициент эффективности токосъема, учитывающий как омические потери электрода, так и влияние сопротивления межэлектродного зазора на выходные характеристики ТЭ,

$$f_i = \frac{s_1 + s_2}{(s_1 + s_2) + \frac{d}{\sigma} + 2l \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{C_n} \left[\frac{1}{l} (s_2 C_{n_4} + s_1 C_{n_3}) + \frac{1}{\sigma \pi n} (C_{n_2} - C_{n_1}) \right]}. \quad (4.8)$$

Из (4.8) при условии $\alpha \rightarrow 0$ получим

$$f_{i_1} = \frac{s_1 + s_2}{(s_1 + s_2) + \frac{d}{\sigma}} \quad (4.9)$$

— коэффициент эффективности, зависящий только от сопротивления электролита. В реальных случаях сопротивление материала электродов, очевидно, не равно нулю, тогда, приняв ВАХ, учитывающую поляризацию и сопротивление слоя электролита, за идеальную, по-

лучим коэффициент эффективности токосъема, позволяющий оценить омические потери только на электродах:

$$f_{i_2} = \frac{(s_1 + s_2) + \frac{d}{\sigma}}{(s_1 + s_2) + \frac{d}{\sigma} + 2l \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{C_n} \left[\frac{1}{l} (s_2 C_{n_4} + s_1 C_{n_3}) + \frac{1}{\sigma \pi n} (C_{n_2} - C_{n_1}) \right]}; \quad (4.10)$$

очевидно, что

$$f_i = f_{i_1} f_{i_2}. \quad (4.11)$$

Из общего вида ВАХ, приняв соответствующие предположения получим:

$$d/l \rightarrow 0; \quad s_2 \approx s_1 \quad \text{и} \quad \alpha_1 = \alpha_2. \quad (4.12)$$

Для симметричного токосъема

$$U(x) = U^* - 2sI \left[\frac{1}{l} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha l}{\alpha l^2 + \pi^2 n^2 s} \left(\cos \pi n \frac{x}{l} \right) \right]. \quad (4.13)$$

Нетрудно показать, что выражение, стоящее в скобках правой части уравнения (4.13), есть разложение в ряд Фурье по косинусам функции

$$F = \sqrt{\frac{\alpha}{s}} \operatorname{ch} \sqrt{\frac{\alpha}{s}} x / \operatorname{sh} \sqrt{\frac{\alpha}{s}} l. \quad (4.14)$$

Тогда при $x=l$ получаем выражение для коэффициента эффективности токосъема

$$f_{i_3} = \frac{\operatorname{th} \sqrt{\frac{\alpha}{s}} l}{\sqrt{\frac{\alpha}{s}} l}. \quad (4.15)$$

Для асимметричного токосъема при допущениях (4.12) из (4.6) получим

$$U = U^* - I \frac{2s}{l} \left(1 + \frac{\alpha l^2}{3s} \right) \quad (4.16)$$

и

$$f_{i_3} = \frac{1}{1 + \frac{\alpha l^2}{3s}}. \quad (4.17)$$

Выражения (4.15) и (4.17) позволяют проводить приближенные расчеты эффективности токосъема на реальных электродах топливных элементов.

Понятие коэффициента эффективности, введенное для токоотводящей основы электрода, может быть распространено и на токовые выводы, хотя здесь оно приобретает несколько другой смысл.

Как уже говорилось, токовыводящие части имеют характер паразитной нагрузки и обуславливают при данном токе потери по на-

пряжению ΔU . Это в свою очередь приводит к повышению напряжения на электродах, присоединенных к токовыводящим частям, меньшей их поляризации и потерям по току.

Для определения коэффициента эффективности токоотвода электродов совместно с токовыводящими частями должны быть решены совместно уравнения Пуассона (для области электродов) и Лапласа (для токовыводящих частей). В ряде случаев может быть рассчитано (или замерено) сопротивление токовыводящих частей и найден для них коэффициент эффективности (токовыводов)

$$f_{im} = \frac{s}{s+r}, \quad (4.18)$$

где r — сопротивление токовыводящих частей, отнесенное к плотности тока на электродах,

$$r = \Delta U / J; \quad (4.19)$$

ΔU — падение напряжения на токовыводящих частях; J — плотность тока на электродах.

В таких случаях может быть найден общий коэффициент эффективности токосъема ТЭ

$$f_i = f_{iz} f_{im}. \quad (4.20)$$

Как уже указывалось, коэффициент эффективности показывает ухудшение ВАХ. Если «идеальная» ВАХ $U = U^* - sJ$, то ВАХ с учетом омических потерь будет, очевидно,

$$U = U^* - sJ / f_i. \quad (4.21)$$

Используя коэффициенты f_{iz} и f_{im} , можно построить серию ВАХ ТЭ с учетом соответствующих потерь. С другой стороны, измеряя при разных токах напряжение в некоторых характерных точках (на внешнем крае электродов, на бортиках и т. д.), можно построить соответствующие ВАХ и найти экспериментально коэффициенты эффективности f_{iz} и f_{im} .

Рассмотренные выше соотношения были получены из условия одномерности электрического поля на электродах. Как правило, практический интерес представляет неоднородная задача токосъема. Ее анализ может быть осуществлен либо математическим, либо физическим моделированием.

Для решения рассматриваемой задачи может быть использован метод моделирования с помощью комбинированной модели (сплошная среда + R-сетка), причем в качестве сплошной среды используются исследуемые электроды.

Для создания точной модели поля, описываемого уравнением Пуассона, требуется распределение источников тока, приложенных в каждой точке проводящей среды. Практически такое распределение источников трудно выполнимо. При моделировании распределенные источники тока дискретизируются и подсоединяются к определенным точкам, расположенным через равные промежутки, при этом каждую узловую точку электромоделю присоединяют к земле через сопротивление, равное $1/kB$, где B — поверхностная проводимость выделенного участка, которая пропорциональна площади этого участка,

$$k = \alpha / s.$$

Для моделирования применялось устройство, схема которого представлена на рис. 4.4. В фиксированные точки рабочей поверхности электрода 1 ТЭ точечной сваркой привариваются манганиновые резисторы 2, выполненные из отрезков проволоки. Вторые концы проволоочных резисторов должны находиться под каким-либо одним потенциалом относительно земли. С этой целью они погружаются в жидкометаллический галлий 3, заключенный в стальной сосуд 4, снабженный нагревателем 5. Расплавленный жидкий галлий обеспечивает хороший контакт между манганиновыми сопротивлениями и корпусом сосуда, включенного в электрическую цепь, чем и достигается равенство потенциалов.

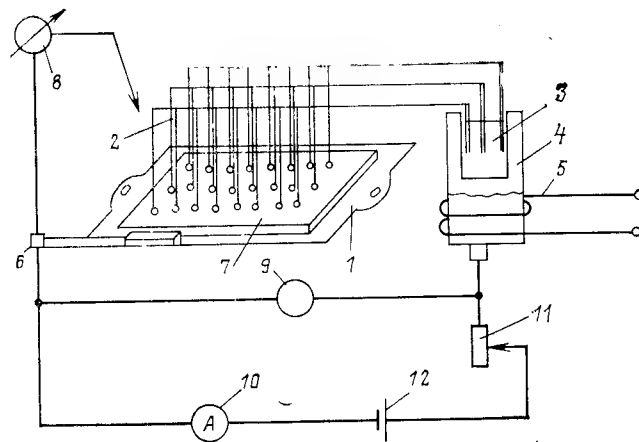


Рис. 4.4. Схема моделирующего устройства.

1 — топливный элемент; 2 — проволоочные резисторы; 3 — жидкометаллический галлий; 4 — стальной сосуд; 5 — нагреватель; 6 — медная трубка; 7 — трафарет; 8 — компенсатор; 9 — вольтметр; 10 — амперметр; 11 — регулируемый резистор; 12 — источник питания.

Распределение потенциалов, получаемое при прохождении тока по электроду, снимается компенсатором постоянного тока, при этом один вывод прибора присоединяется к точке, принимаемой за нуль отсчета (например, к медной трубке 6), а другой, на конец которого укреплен игла, поочередно присоединяется к точкам, потенциал которых мы хотим определить. Трафарет 7 служит для определения координат ввода источников тока (точки сварки электрода с манганиновыми резисторами) и точек измерения потенциалов.

В задачу моделирования входит не только нахождение распределения потенциалов на электроде, но и главным образом интегральной характеристики — коэффициента эффективности токосъема. С этой целью проводится градуировка амперметра таким образом, чтобы какое-либо, например предельное, значение его шкалы соответствовало коэффициенту эффективности токосъема, равному единице, а промежуточные значения шкалы — коэффициентам эффективности токосъема в соответствии с выражением

$$f_i = I_i / I_{max}, \quad (4.22)$$

где I — рабочий ток в цепи; I_{max} — предельное значение шкалы амперметра.

Картины распределения потенциалов по поверхности электродов для разных конструкций токосъемных участков представлены

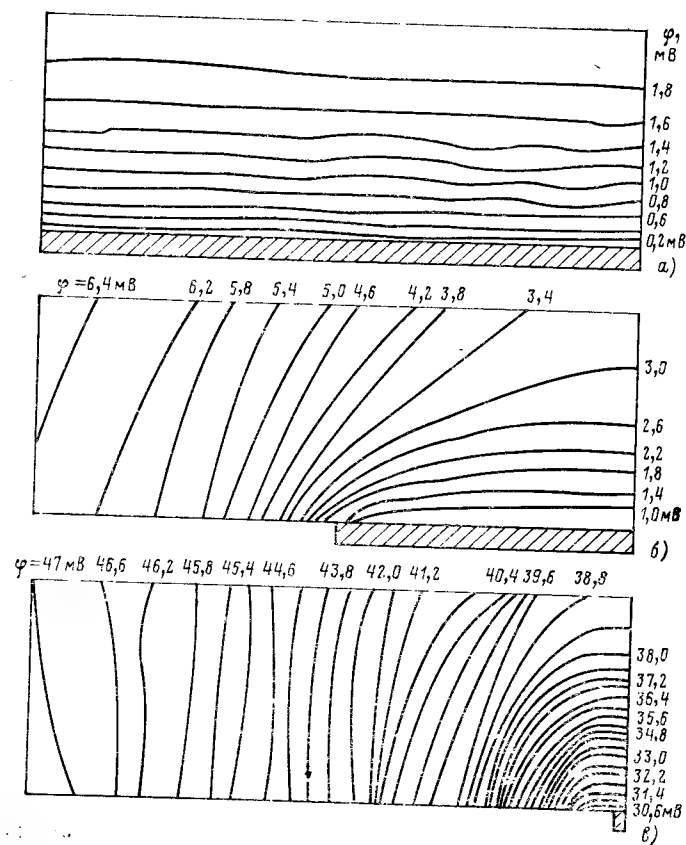


Рис. 4.5. Поле потенциалов электродов.

а — поле потенциалов при длине токосъемной шины, равной длине электродов; б — поле потенциалов при длине токосъемной шины, равной $1/2$ длины электродов; в — поле потенциалов при точечном токосъеме.

на рис. 4.5. Неравномерность поля потенциалов сильно увеличивается при переходе от токосъема по всей длинной стороне токогенерирующей поверхности (рис. 4.5,а) к точечному токосъему (рис. 4.5,в).

4.3. РАСЧЕТ ВЛИЯНИЯ НЕРАВНОМЕРНОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ (ТЕМПЕРАТУРЫ, КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТОВ) НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЭ

Исследование влияния локальных неоднородностей на ВАХ ТЭ и ЭХГ требует решения сложной системы нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих поля температур, давлений реагентов, концентраций электролита и поля потенциалов на электродах.

Речь идет о решении сопряженных задач, так как локальная плотность тока зависит от поля температур и потенциалов, которые неразрывно связаны со скоростью испарения воды из электролита в поток парогазовой смеси, т. е. с полем концентраций в электролите и плотностью паров в парогазовой смеси, и от видов омических потерь, которые в свою очередь являются зависящими от распределения плотности тока и поля температур. Далее надо найти не только эти поля, но и определить некоторые интегральные параметры, характеризующие работу ЭХГ в целом и связанные с конструктивными и режимными факторами.

По решению поставленной задачи известна лишь одна работа [4.4], в которой разработана программа вычислительной машины, определяющая ВАХ ТЭ в зависимости от вышеизложенных неоднородностей. Авторы в процессе решения делят поверхность каждого электрода на ряд прямоугольных решеток, каждой из которых приписывают постоянные по всей поверхности параметры. Предполагается, что ВАХ одного элемента деления является такой же, как и в небольшом испытуемом ТЭ при некоторых однородных условиях. Информация, касающаяся электродной поляризации, влияния температуры на поляризацию и скорость переноса воды, термические свойства охлаждающего агента, конструкция и удельные сопротивления токосъемного тракта вводятся в программу вычислительной машины как входные данные. При этом решается система уравнений, описывающих условия баланса токов и теплового баланса. К недостаткам работы относится то, что решение проводится для одномерного движения охлаждающего агента и не ясно, как перейти к решению задачи с неоднородным движением. В качестве результатов расчетов приведены поля распределения токов и потенциалов, однако нет обобщающих выводов, дающих конкретные представле-

ния о влиянии тех или иных видов неоднородности на работу ЭХГ в целом.

Для того чтобы определить интегральные параметры, характеризующие работу ЭХГ в целом и связанные с конструктивными и режимными факторами, развитый ранее подход к решению задачи о влиянии омического сопротивления распространим на решение задачи о влиянии температурного поля на ВАХ ТЭ. В качестве примера рассмотрим решение уравнения тепломассообмена для случая, когда съем теплоты с электродов осуществляется с помощью протока электролита. Задача решается в предположении, что вся образующаяся в результате реакции вода испаряется и температура электрода практически не отличается от температуры электролита. Кроме того, принимается, что разность потенциалов на поверхности электродов не меняется, т. е. плотность тока зависит только от температуры. Уравнение, описывающее изменение температуры электролита при его движении, с учетом принятых предположений и уравнения

$$us \nabla T = \Omega(T) / Wh_{\text{е}},$$

где Ω — источник, зависящий от T ; s — направление вдоль линий тока; W — коэффициент, обеспечивающий размерность уравнения, будет иметь вид

$$us \nabla T = \left[U \left(\frac{1-\eta}{\eta} \right) - \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} r}{F} \right] \frac{J(T)}{h_{\text{е}} \rho c_p}, \quad (4.23)$$

где J — локальная плотность тока; F — число Фарадея; $m_{\text{H}_2\text{O}} = 9$; U — разность потенциалов между электродами; η — КПД; r — теплота парообразования; c_p — теплоемкость электролита.

Аппроксимируем зависимость плотности тока от температуры следующим выражением:

$$J = A e^{bT}, \quad (4.24)$$

где A и b определяются из экспериментальных данных.

Проинтегрируем выражение (4.23) с учетом (4.24)

$$T = \ln \frac{1}{1 - e^{bT_0 \ln \left\{ \frac{1}{bT_0 Ab \left[U \left(\frac{1-\eta}{\eta} \right) - \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} r}{F} \right] \frac{\chi^2}{c_p G} \sqrt{\frac{k_y}{k_x} \tau(Q_0, Q)} \right\}}}}. \quad (4.25)$$

Здесь $\bar{T} = T/T_0$, T_0 — температура электролита на входе.

Подставляя выражение для поля температур (4.25) в (4.24) и интегрируя по площади электродов S определим ток:

$$I = \int_S J dS = A \times \int_S e^{bT_0 \ln \left\{ \frac{1}{bT_0 Ab \left[U \left(\frac{1-\eta}{\eta} \right) - \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} r}{F} \right] \frac{\chi^2}{c_p G} \sqrt{\frac{k_y}{k_x} \tau(Q_0, Q)} \right\}} dS. \quad (4.26)$$

Для количественной оценки генерации тока в зависимости от неравномерности температурного поля введем коэффициент неравномерности условий токообразования, характеризующий в данном случае влияние неравномерности поля температур на выходные характеристики ТЭ как отношение полного тока, получаемого в реальном канале, к идеальному $I_{\text{ид}}$, который может быть реализован при той же площади электродов в канале с равномерным температурным полем при некоторой оптимальной температуре,

$$I_{\text{т}} = \frac{I}{I_{\text{ид}}} = \frac{\int_S J dS}{J_{\text{ид}} S}. \quad (4.27)$$

С учетом (4.26) и (4.27) получим следующую формулу для определения коэффициента неравномерности условий токообразования:

$$I_{\text{т}} = \frac{1}{S} \times \int_S e^{bT_0 \ln \left\{ \frac{1}{bT_0 Ab \left[U \left(\frac{1-\eta}{\eta} \right) - \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} r}{F} \right] \frac{\chi^2}{c_p G} \sqrt{\frac{k_y}{k_x} \tau(Q_0, Q)} \right\}} dS. \quad (4.28)$$

Коэффициент $I_{\text{т}}$ является функцией геометрической формы канала, отношения компонент тензора проницае-

мости $\sqrt{k_y/k_x}$ пористой среды, расхода и равномерности раздачи хладагента и мощности ТЭ.

Таким образом, анализ решений некоторых упрощенных задач о влиянии омического сопротивления и неравномерности температурного поля на ВАХ ТЭ позволил ввести интегральный параметр — коэффициент неравномерности условий токообразования, благодаря чему стало возможным сравнивать различные конструктивные решения, выбирать наиболее оптимальные из них и, внося соответствующие коррективы, повышать выходные параметры ТЭ. Однако все вышеизложенные методы оценки основаны на допущениях одномерности температурных и потенциальных полей и при условии постоянства одного из них. Для более точной оценки влияния неравномерности условий токообразования и возможности строгой и более полной оптимизации конструкции и условий эксплуатации ТЭ необходимо найти решение двумерной задачи, учитывающей одновременное влияние как температурного поля, так и поля потенциалов.

Для решения этой сложной задачи развивается приближенный полуэмпирический метод, основанный на том, что наряду с краевыми условиями в описываемой системе входными данными являются наборы заранее определенных теоретически или экспериментально локальных ВАХ в зависимости от различных параметров — температуры, давления, концентрации и т. д. Для решения поставленных задач используется физическое моделирование. При этом могут использоваться не одна, а несколько физических моделей, так что выходные данные одной из них являются входными данными другой. В какой-то мере этот подход отвечает упоминавшейся выше взаимосвязи рассматриваемых явлений и, как показывают специальные эксперименты, достаточно близко отражает реальную картину.

Взаимосвязь различных моделей осуществляется следующим образом: предполагая однородным поле потенциалов на поверхности электродов, можно определить поле температур и парциальных давлений парогазовой смеси, например методом моделирования на гидравлическом стенде. Затем, приняв полученное распределение за исходное и зная вид зависимости локальных ВАХ для различных значений этих факторов $s=f(t)$ и $s=$

$=f(p)$ и т. д., можно найти поле потенциалов для уравнения Пуассона вида

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = a_i J(x, y, U) \quad (4.29)$$

со следующими граничными условиями:

$$J(x, y, U) = \frac{U^* - U}{s(x, y)} \quad (4.30)$$

для области, где генерируется ток, и

$$J(x, y, U) = 0 \quad (4.31)$$

для области, где не генерируется ток:

$$\varphi_1 = \varphi_2; \quad (4.32)$$

$$\alpha \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} = \beta_n \frac{\partial \varphi_2}{\partial x}; \quad (4.33)$$

$$\alpha \frac{\partial \varphi_1}{\partial y} = \beta_n \frac{\partial \varphi_2}{\partial y}. \quad (4.34)$$

Условия на границе токообразующей поверхности электрода с рамкой

$$\varphi_k = U_0 \text{ и } \varphi_a = 0 \quad (4.35)$$

— условия на внешней границе рамки в месте присоединения токовыводящих проводов, соединяющих рамку с борнами для катода и анода.

По всему остальному периметру

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0. \quad (4.36)$$

Для решения данной задачи можно воспользоваться методом комбинированного моделирования, описанным в предыдущем параграфе. Для этого к узловым точкам электрода нужно присоединить переменные сопротивления

$$R(x, y) = \frac{1}{k(x, y) B}. \quad (4.37)$$

Наиболее наглядно влияние неравномерного температурного поля на ВАХ ТЭ можно проследить при отводе теплоты по периферии электродов. Было исследовано влияние параболического поля температур с разной степенью неравномерности (рис. 4.6) на ВАХ ТЭ. Как видно из рисунка, во всех экспериментах вершине парабо-

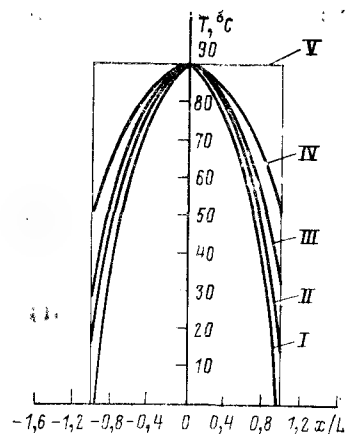


Рис. 4.6. Поле температур на электроде.

Температуры на границе электрода: I — 0°C; II — 15°C; III — 30°C; IV — 50°C; V — 90°C (равномерное поле)

лы приписывалась температура $T=90^\circ\text{C}$. Температура на границе менялась от 0 до 90°C . Такие условия соответствуют заданию максимально допустимой рабочей температуры электрода.

Для оценки влияния температурной неравномерности на ВАХ ТЭ введем новый интегральный параметр — коэффициент эффективности токосъема с учетом температурной неравномерности f_T , как отношение реального тока к идеальному току при максимальной температуре

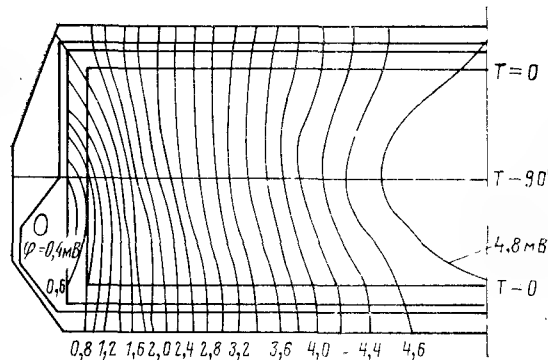


Рис. 4.7. Поле потенциалов на электроде при неравномерном поле температур (режим I).

электрода, когда омическими потерями можно пренебречь, при этом напряжение на токосъемниках должно быть одно и то же.

На рис. 4.7 и 4.8 представлены поля потенциалов, полученные на моделирующем устройстве, анализируя которые можно прийти к выводу, что неоднородность исследуемого поля температур не увеличивает, а даже несколько уменьшает неоднородность поля потенциалов

по поверхности электродов. Такое явление можно объяснить уменьшением плотности тока на периферийной части электрода за счет того, что процесс токообразования

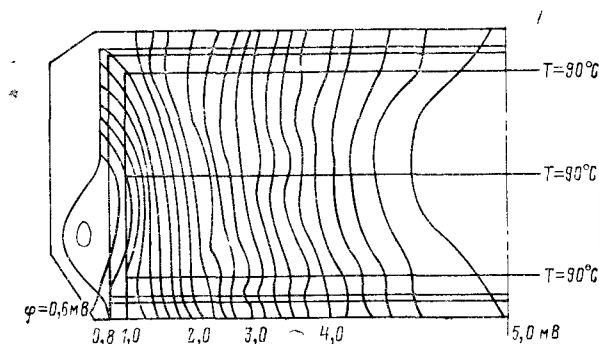


Рис. 4.8. Поле потенциалов при равномерном поле температур (режим V).

происходит при пониженных температурах. Однако, несмотря на то что поле потенциалов остается почти постоянным, коэффициент эффективности токосъема с учетом температурной неравномерности f_T падает при

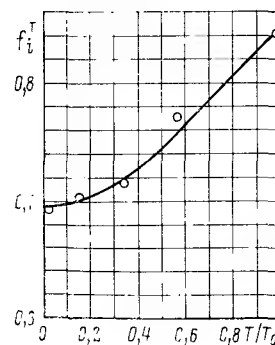


Рис. 4.9. f_T в зависимости от степени неравномерности поля температур.

○ — экспериментальные точки.

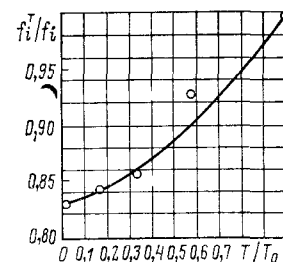


Рис. 4.10. Зависимость величины f_T/f_i от степени неравномерности поля температур.

○ — экспериментальные точки.

уменьшении T/T_0 (рис. 4.9). Для равномерного температурного поля $f_T=f_i$ коэффициент эффективности токосъема характеризует только омические потери. Отношение этих коэффициентов $f_T=f_T/f_i$ является мерой ухуд-

шения ВАХ ТЭ за счет неравномерности поля температур для данной конструкции токосъема (рис. 4.10).

4.4. РАСЧЕТ ВЛИЯНИЯ НЕРЕАГИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЭ. МЕХАНИЗМ НАКОПЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ ПРИМЕСЕЙ

За исключением применения в специальных задачах, ТЭ эксплуатируются на загрязненных газах. Глубокая очистка газов, осуществляемая при подготовке их или в составе установки на базе ТЭ, неэкономична. Технически чистые газы могут содержать до 1% примесей. Газы, полученные переработкой природных топлив, содержат значительные количества CH_4 , CO_2 , N_2 , CO . Воздух, используемый в качестве окислителя, содержит около 80% примесей. Очистка газов для ТЭ ограничивается удалением лишь тех примесей, которые могут отравлять электроды или электролит. Нереагирующими примесями мы здесь называем газовые примеси, инертные не только с химической точки зрения, а также любые газовые примеси, не реагирующие и не конденсирующиеся в ТЭ, т. е. способные накапливаться, снижая парциальное давление активной газовой составляющей.

Зависимость ЭДС от давления для реакции $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ имеет вид

$$E_0 = E_{01} + \frac{RT}{nF} \ln (p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2} / p_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (4.38)$$

где E_{01} — ЭДС при $p_{\text{H}_2} = 1$ и $p_{\text{O}_2} = 1$; p — парциальное давление газа; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; F — число Фарадея; n — количество электронов, участвующих в реакции, или при $p_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ и $T = \text{const}$ (25°C) после подстановки числовых значений и перехода к десятичным логарифмам

$$E_0 = 1,23 + 0,03 \lg (p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}). \quad (4.39)$$

Как видно из приведенных формул, ЭДС возрастает с увеличением давления топлива и окислителя и с уменьшением давления продуктов реакции.

По мере расхода реагентов падает их давление и растет давление продуктов реакции. Поэтому с увеличением степени использования топлива и окислителя в соответствии с (4.39) должна падать ЭДС. В водородно-кислородном ТЭ с водным электролитом давление продукта реакции — воды зависит не от степени использования газов, а от температуры и концентрации электролита, но с увеличением степени использования реагентов растет давление газовых примесей, что также снижает ЭДС.

Согласно (4.39) зависимость ЭДС от давления, особенно от давления O_2 , слабая. Так, при снижении давления со 100 до 10 кПа теоретическое значение ЭДС составляет

$$E_0 = 1,23 - 0,03 - 0,015 = 1,185 \text{ В.}$$

Это позволяет прогнозировать возможность эксплуатации ТЭ на сильно загрязненных газах. Переход от кислорода к воздуху дает потерю напряжения на ТЭ практически около 0,1 В.

Изменение общего давления может дать тот же эффект, что и изменение парциального давления газов при разомкнутой цепи. При работе электрода под нагрузкой ограничение скорости переноса газа в пористой структуре приводит к дополнительному снижению парциального давления активного газа в зоне реакции.

Концентрационная газовая поляризация, связанная с этим ограничением,

$$\eta_{\text{кон}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (4.40)$$

где p_1 — парциальное давление в зоне реакции; p_2 — то же в объеме газа.

Концентрационная поляризация может привести к возникновению предельного тока $I_{\text{пр}}$ — максимального тока при данных условиях, когда концентрация газа в зоне реакции близка к нулю. Концентрационная поляризация связана с током уравнением

$$\eta_{\text{кон}} = - \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{I}{I_{\text{пр}}} \right). \quad (4.41)$$

При небольших по сравнению с предельными токах поляризация слабо зависит от тока, но резко возрастает при приближении к предельному току. Оценка предель-

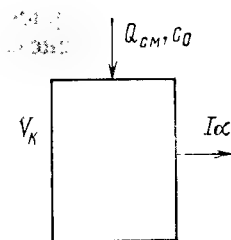


Рис. 4.11. Схема газовой камеры единичного ТЭ.

ного тока, определяемого диффузией двухкомпонентной смеси или течением газа в пористом электроде, показала, что процесс переноса газа в пористом электроде не может определять скорости процесса генерации тока, так как полученные значения предельного тока многократно превышают практические плотности тока. Несмотря на то что перенос газа не является определяющей стадией суммарного процесса в ТЭ, концентрационная газовая поляризация имеет место, особенно при высоких плотностях тока.

Рассмотрим процесс накопления примесей в объеме газовой камеры единичного ТЭ (рис. 4.11). Введем следующие обозначения: C_0 — объемная концентрация инертных примесей в исходном газе; $Q_{см}$ — объемный расход исходного газа на входе в ТЭ; V_K — объем газовой камеры ТЭ (одного из реагентов); I — ток ТЭ; α — электрохимический эквивалент газа; τ — время накопления примесей; C_τ — концентрация примесей в камере в момент τ .

За время τ в камеру поступает объем примесей $V = Q_{см} C_0 \tau$ или, с учетом того что при отсутствии продувки $Q_{см} = I\alpha$, $V = I\alpha C_0 \tau$. Тогда концентрация примесей в момент τ (при нормальных условиях и без учета влажности газа)

$$C_\tau = C_0 + I\alpha C_0 \tau / V_K \quad (4.42)$$

или время накопления примесей до C_τ

$$\tau = \frac{(C_\tau - C_0) V_K}{\alpha I C_0} \quad (4.43)$$

Процесс накопления примесей протекает достаточно быстро. Например, насыщение примесями ($C_\tau = 1$) при использовании технического кислорода ($C_0 \approx 0,01$) при плотности тока $0,1 \text{ А/см}^2$ в ТЭ с газовой камерой толщиной $0,1 \text{ см}$ происходит за $\tau = 1 \cdot 0,1 / 210 \cdot 0,1 \cdot 0,01 \approx 0,5 \text{ ч}$. В зоне реакции накопление примесей происходит еще быстрее. Для оценки допустимого времени работы ТЭ в ре-

жиме накопления примесей необходимо учитывать электрические характеристики ТЭ, которые резко снижаются при значении $C \approx 1$. При работе в составе батареи накопление примесей в отдельных ТЭ ускоряется (см. § 5.7).

Определим концентрацию инертных примесей в камере ТЭ, которая устанавливается при продувке с постоянным объемным расходом продувочного газа $Q_{пр}$. Степень продувки оценим коэффициентом k , равным отношению объема выдуваемой газовой смеси к объему электрохимически израсходованного активного газа,

$$k = Q_{пр} / \alpha I. \quad (4.44)$$

Из уравнений материального баланса для инертного газа $Q_{см} C_0 = Q_{пр} C_{пр}$, где $C_{пр}$ — объемная концентрация примесей в продувочном газе, и для смеси газов $Q_{см} = Q_{пр} + I\alpha$ с учетом, что $Q_{пр} = k\alpha I$, получаем

$$k = \frac{C_0}{C_{пр} - C_0} \quad (4.45)$$

или

$$C_{пр} = C_0 \frac{k + 1}{k}. \quad (4.46)$$

Зависимость электрических характеристик электродов и ТЭ в целом от содержания инертных газовых примесей (или парциального давления активного газа) на практике определяется экспериментально в связи с трудностями количественного определения аналитической зависимости $I = f(C)$. Один из удобных экспериментальных методов — получение так называемых кривых снижения напряжения в отсутствие продувки от инертных примесей.

Кривые представляют собой семейство зависимости напряжения ТЭ при $I = \text{const}$ от времени накопления примесей, полученное для рабочего диапазона нагрузки при заданной чистоте исходного газа (рис. 4.12).

На экспериментальные кривые влияют не рассмотренные выше факторы: конструкция газовых камер — рас-

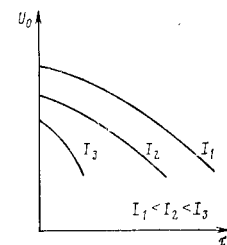


Рис. 4.12. Кривые снижения напряжения единичного ТЭ.

положение входных и выходных газовых каналов, геометрия камеры и соответственно картина течения газов, а также распределение тока по поверхности электродов.

Кривые снижения напряжения используются для расчета режимов продувки. Работая в режиме накопления примесей, ТЭ в итоге снижают свое напряжение до нуля,

после чего наступает «переполюсовка». На рис. 4.13 представлена кривая переполюсовки кислородного электрода.

Потенциал кислородного электрода сначала смещается до равновесного потенциала водородного электрода, а затем достигает потенциала, соответствующего току I при электролитическом выделении водорода.

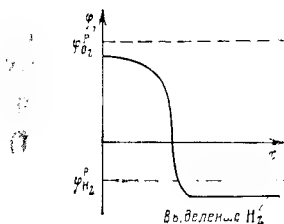


Рис. 4.13. Кривая переполюсовки кислородного электрода.

Переполюсовка ведет к образованию гремучей смеси и поэтому представляет собой аварийную ситуацию.

Таким образом, несмотря на то что ТЭ имеют слабую зависимость электрических характеристик от парциального давления рабочих газов, неконтролируемое накопление инертных газовых примесей может заметно снижать характеристики ТЭ и привести к аварии.

ГЛАВА ПЯТАЯ ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ СХЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ

5.1. СИНТЕЗ СХЕМ ЭХГ

Для создания надежной ЭУ на основе ЭХГ требуется большое количество теоретической и экспериментальной информации. Эта задача особенно сложна для установок большой мощности. Как правило, синтез ЭУ усложняется специальными требованиями, связанными со спецификой самого объекта. Для синтеза установки требуется провести расчеты по выбору и оптимизации ее параметров, отработать в производстве и всесторонне исследовать основные узлы и агрегаты как самих ТЭ, так и вспомогательных систем и агрегатов. Накопленный в настоящее время опыт разработки ЭХГ различного назначения позволяет провести синтез ЭХГ как системы толь-

ко приближенно. Окончательное построение структуры ЭХГ будет, очевидно, проведено в ближайшие годы после проведения некоторого объема дополнительных аналитических и экспериментальных исследований.

В общем случае ЭХГ может иметь различное напряжение на выводах, различный допустимый ток нагрузки, отличаться по своей структуре в части пневмогидравлических и электрических схем, по способу объединения ТЭ, по электролиту, по системам термостатирования, продувки и вывода продуктов реакции. Кроме того, ЭХГ могут иметь различные системы хранения и подготовки топлива и окислителя. Выбранный вариант указанных систем часто определяет структуру построения схемы ЭХГ в целом. Эти обстоятельства существенно сказываются на энергетических и массо-габаритных характеристиках установки и надежности ее работы. Требования получения высоких удельных энергетических характеристик, высокой надежности и живучести системы являются явно противоречивыми, и выбор параметров ЭХГ производят исходя из оптимизации лишь некоторых комплексных критериев. При выборе структурной схемы ЭХГ надо учитывать требование его минимального обслуживания или в пределе полной автономности в работе, высокой безопасности эксплуатации и особенно пожаровзрывобезопасности (см. ниже). Также существенным, а иногда и определяющим требованием является требование наиболее простой конструкторской реализации.

При проектировании ЭХГ большой мощности (десятки киловатт) необходимо решать вопрос о выборе оптимальных размеров его отдельных батарей ТЭ. Построение ЭХГ большой мощности позволяет существенно облегчить требования обеспечения надежности за счет некоторой избыточности числа батарей ТЭ, что значительно расширяет возможность выбора их напряжения. Построение схемы самих батарей ТЭ должно осуществляться с учетом наибольшей автономности их работы в составе ЭХГ.

Такое исполнение установки, а также построение самих батарей ТЭ на базе отдельных ТЭ, имеющих одну или несколько параллельно соединенных пар положительных и отрицательных электродов, повышают технологичность изготовления ЭХГ, дают возможность проведения автономных испытаний ТЭ и батарей ТЭ на всех стадиях изготовления, а также сокращают брак.

Структурная схема ЭХГ в общем случае включает в себя следующие системы:

- а) набор ТЭ;
- б) систему вывода продуктов реакции;
- в) систему термостатирования;
- г) систему заправки;
- д) систему продувки;
- е) систему автоматического регулирования и защиты;
- ж) систему хранения и подачи рабочих реагентов.

Все узлы и системы ЭХГ могут быть выполнены на основе существенно различных принципов построения. Ниже будут рассмотрены возможные варианты построения этих систем [5.1—5.3] на примере водородно-кислородного ЭХГ с жидким щелочным электролитом.

5.1.1. Батарея ТЭ

Батарея ТЭ представляет собой сборку ТЭ, скоммутированную электрически последовательно, параллельно или последовательно-параллельно, а также соединенную по рабочим реагентам последовательно, параллельно или каскадно.

Весь опыт разработки ЭХГ различного типа подтверждает оптимальность построения систем ЭХГ на основе «единичных» ТЭ. Выбор размеров «единичного» ТЭ достаточно сложен и должен учитывать получение высоких удельных энергетических характеристик энергоустановок, достижение требуемой надежности и технологическую целесообразность его конструкции. Наименее важным фактором выбора размерности «единичного» элемента является фактор «универсальности», т. е. возможность построения на его базе ЭХГ различной мощности. «Универсальность» ТЭ важна в основном на этапе начальной разработки ЭУ. До выбора оптимального размера ТЭ необходимо определить рабочие плотности тока на единицу поверхности электрода. При выборе номинальной плотности тока стремятся к минимальной массе всей ЭУ, включая систему хранения горючего и окислителя, и учитывают необходимый ресурс работы ЭХГ. Увеличение плотности тока повышает удельные энергетические характеристики ЭХГ, но снижает его КПД, а следовательно, увеличивает запас топлива; уменьшение же плотности тока, наоборот, ухудшает удельные характеристики ЭХГ, но сокращает расход топлива.

Из сказанного выше видно, что задача выбора плотности тока требует оптимизационного подхода. Расчет оптимальной плотности тока проводится на основе проектных характеристик ЭХГ и системы хранения топлива. Выбранное значение плотности тока может корректироваться с учетом ресурса, значения коэффициента перегрузок.

Выбор типа электрического соединения производится с учетом следующих обстоятельств:

- а) соразмерности мощности единичного ТЭ с мощностью ЭХГ;
- б) требуемых напряжений ЭХГ;
- в) вопросов повышения надежности.

Третье обстоятельство требует некоторого пояснения. Параллельное соединение ТЭ внутри батареи ТЭ значительно повышает надежность за счет того, что в случае частичного отказа одного из ТЭ, например вследствие потери активности электродов, недостаточного снабжения газом, поляризации электродов посторонними примесями и т. д. ТЭ, соединенный с ним параллельно, берет большую нагрузку и выхода из строя ЭХГ в целом не происходит. При выборе размеров ТЭ на указанную плотность тока следует кроме указанного выше учитывать специфику пневмогидравлических и электрических соединений.

Для выбора количества ТЭ, входящих в одну батарею ТЭ, надо учитывать схему соединения их по рабочим реагентам и в первую очередь — по водороду. При соединении ТЭ по водороду существуют различные схемы — последовательная, параллельная или каскадная. Тип соединения ТЭ по водороду тесно связан со структурой системы водоотвода. В динамической системе вода, как правило, выводится по контуру водорода (описание этого контура будет дано в соответствующем месте). Соединение по кислороду также может быть выполнено по вариантам последовательного, параллельного, каскадного и так называемого «тупикового» соединений.

При параллельном соединении остро встают вопросы равномерности раздачи реагентов по ТЭ и удаления накопившихся инертных примесей вследствие возможного образования конденсата в подводящих трубопроводах.

Последовательное или каскадное соединение ТЭ значительно улучшает работу ТЭ при капельной конденса-

ции, но требует организации газовых трактов с весьма малым гидравлическим сопротивлением.

Тупиковое соединение по кислороду предусматривает соединение элементов только одним коллектором, через который подается рабочий газ в ТЭ и производится «продувка-промывка» путем перекрытия подачи кислорода и сообщения коллектора с атмосферой. Такая система во многом сочетает преимущества предыдущих двух способов газовой коммутации.

5.1.2. Подсистема вывода продуктов реакции

Подсистема вывода продукта реакции (воды в случае кислородно-водородного ЭХГ) и поддержания постоянной концентрации электролита в достаточно узких пределах является одной из самых сложных подсистем ЭХГ. Вывод воды из ТЭ может быть организован многими способами. Способы, нашедшие в настоящее время практическое применение, следующие:

- а) динамический с параллельной раздачей водорода;
- б) динамический с последовательной раздачей водорода;
- в) статический.

Динамический способ вывода воды при параллельной раздаче водорода предусматривает циркуляцию водорода, который насыщается парами воды в ТЭ и, проходя через конденсатор, отдает эту воду посредством конденсации. Этот способ вывода воды был предложен, пожалуй, первым и в настоящее время чаще других применяется. Недостатками этого способа являются необходимость установки вентилятора или эжектора и сложность достижения равномерной раздачи в условиях возможного образования капель конденсата в подводящих трубопроводах.

Динамический способ вывода воды с последовательной раздачей водорода предполагает использование потока водорода, идущего на реакцию, для вывода воды. Вода, испарившаяся в водород из ТЭ, конденсируется в специальных устройствах (конденсаторах), расположенных схемно между ТЭ. Этот способ отвода воды не требует включения в схему ЭХГ вентилятора или эжектора и диктует более мягкие требования к термозащите, однако требует организации водородного тракта с малым гидравлическим сопротивлением.

Статический отвод воды предусматривает диффузный ее перенос из электролита в водяную камеру с более низкой температурой через пористые разделители. Статический вывод воды может быть организован как внутри каждого ТЭ, так и при общем для всех ТЭ электролите в специальном агрегате. Баланс воды в ТЭ может поддерживаться за счет регулирования температурными уровнями поверхностей испарений и конденсации, изменения расхода газа в контуре вывода воды, а также за счет так называемого саморегулирования. В случае выбора способа баланса воды за счет саморегулирования используются внутренние физические обратные связи процессов испарения и конденсации. Большую роль в организации вывода воды играет выбор системы общего или отдельного электролита. Общий электролит дает возможность наиболее простого и надежного способа регулирования концентрации электролита, а также почти снимает требование к равномерности вывода воды из ТЭ. Однако применение этого способа для ЭХГ с напряжением более 15—25 В становится практически невозможным из-за:

снижения КПД по току;
возникновения процессов электрокоррозии деталей электролитного контура;

возникновения трудностей при организации контура электролита, связанных с требованием равномерной раздачи двухфазной среды (электролит + реагенты).

Поддержание постоянной концентрации электролита осуществляется принципиально разными способами и диктуется выбором способа вывода воды. При динамической системе вывода воды и отдельном электролите поддержание постоянной концентрации электролита значительно осложнено тем, что приходится регулировать объект с распределенными параметрами. Применение принципа саморегулирования и регулирования по какому-либо обобщенному (как правило, косвенному) параметру не гарантирует поддержания концентрации электролита в каждом из ТЭ в достаточно узких пределах. Вопрос устойчивости работы системы регулирования вывода воды в этом случае стоит особенно остро.

Применение схем с общим электролитом позволяет использовать систему регулирования вывода воды с жесткой отрицательной обратной связью. Это связано с тем, что концентрация электролита, его уровень или

объем являются обобщенными параметрами (для всех элементов) и установка датчиков или сигнализаторов, контролирующих эти параметры, позволяет построить систему регулирования. Исполнительными механизмами этой системы могут быть вентилятор водорода (для динамической системы вывода воды), задатчики температуры контуров (основного и конденсата), устройство возврата воды и т. д.

Регуляторы позиционного и пропорционального закона регулирования обеспечивают приемлемую точность при их достаточной простоте.

Каждый из способов вывода и поддержания баланса воды имеет свои достоинства и недостатки, и регуляторного способа его выбора при синтезе генератора сегодня не существует.

5.1.3. Подсистема отвода теплоты

Теплота, выделяемая в ТЭ при электрохимической реакции, должна быть сброшена для предотвращения недопустимого перегрева. В настоящее время наиболее широко используются две схемы термостатирования:

- с использованием жидкостного контура и радиатора;
- с применением воздушного охлаждения.

Выбор схемы термостатирования во многом диктуется способом вывода воды и поддержания ее баланса в ЭХГ. Схема термостатирования с использованием жидкостного контура позволяет осуществить стабилизацию температуры с высокой точностью при хорошей равномерности поля температур в ТЭ. Это качество схемы термостатирования позволяет более рационально построить систему вывода воды. Схема воздушного охлаждения более проста и надежна, но во многом лишена преимуществ первой.

5.1.4. Подсистема заправки ЭХГ

Электрохимический генератор с жидким щелочным электролитом требует системы заправки и слива электролита, а также хладагента в случае применения жидкостного охлаждения. Система заправки электролитом должна обеспечивать гарантийное смачивание всей поверхности электродов щелочью и отсутствие газовых пузырей в электролитном пространстве. Неполное смачивание электродов ведет за собой «пробулькивание» рабочих газов в электролитное пространство во время работы

и как следствие — снижение КПД по току и повышенную пожаровзрывоопасность. Для гарантийного «замачивания» электродов, как правило, применяют способ заправки с предварительным вакуумированием полостей ТЭ с последующим заполнением всех полостей обезгаженной щелочью. После заполнения производится вытеснение щелочи из газовых полостей. Вакуумная заправка одновременно гарантирует отсутствие газовых включений в электролитном пространстве. В связи с вышесказанным система заправки включает емкости для щелочи, вакуум-насос и систему трубопроводов с запорными вентилями. Систему заправки часто не включают в состав собственно ЭХГ и относят к вспомогательному оборудованию.

5.1.5. Подсистема обеспечения чистоты газов

Эффективность работы ТЭ, использующего в качестве топлива или окислителя газообразные реагенты, обуславливается, в частности, чистотой подаваемых в ТЭ газов. В процессе работы ТЭ посторонние примеси, содержащиеся в реагентах, непрерывно поступают в зону электрохимической реакции. По мере потребления рабочих газов концентрация примесей в зоне реакции непрерывно повышается, увеличивая концентрационную поляризацию электродов, тем самым снижая КПД электрохимического генератора.

Для поддержания работы ЭХГ в оптимальном режиме необходимо непрерывно или периодически удалять накопившиеся посторонние примеси из зоны реакции. Продувка газовых камер ТЭ чаще всего производится путем открытия продувочных клапанов и частичного выброса рабочих газов вместе с накопившимися в газовых камерах посторонними примесями. Для схем с параллельной раздачей рабочих компонентов целесообразна «продувка-промыть», проходящая со снижением давления рабочих газов. Сигналами для проведения продувки могут быть:

- сигнал от временного устройства;
- сигнал от счетчика ампер-часов;
- напряжение последнего по ходу газа ТЭ (в схемах с последовательной раздачей рабочих газов);
- снижение напряжения ЭХГ с учетом коррекции ее по току.

Выбор того или иного сигнала на продувку производится с учетом графика нагрузки и специфики потребителя ЭХГ.

5.1.6. Подсистема автоматического регулирования

Подсистема автоматики обеспечивает:

- а) поддержание постоянного давления рабочих газов;
- б) поддержание постоянной концентрации электролита;
- в) продувку газовых камер ТЭ от посторонних примесей.

В процессе эксплуатации ЭХГ могут возникнуть аварийные ситуации, связанные с нарушением технологического процесса его работы. Основные из них:

- снижение давления рабочих газов;
- повышение давления рабочих газов;
- потеря герметичности полостей ТЭ;
- снижение напряжения ниже допустимого.

При снижении давления рабочих газов может произойти затопление газовых камер ТЭ электролитом. При этом возможно прямое смещение рабочих газов. Для предотвращения возникновения такой ситуации на газовых магистралях ЭХГ обычно устанавливаются сигнализаторы давления. При срабатывании сигнализатора происходит отключение ЭХГ от рабочих компонентов и цепи нагрузки.

При повышении давления может произойти также прямое смещение рабочих газов. Отключение ЭХГ по верхней уставке сигнализатора давления эту ситуацию исключает.

Потеря герметичности полостей ЭХГ контролируется показаниями сигнализаторов давления. При этом система защиты отключает ЭХГ.

Большая группа отказов сопровождается снижением напряжения на ТЭ. При устойчивом снижении напряжения на ТЭ система защиты отключает ЭХГ.

В последующих параграфах будут рассмотрены более подробно подсистемы и агрегаты ЭХГ, а также системы хранения и подачи реагентов.

5.2. КЛАССИФИКАЦИЯ И АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

5.2.1. Классификация систем подвода реагентов [на примере водородно-кислородного ЭХГ]

Системы подвода реагентов значительно отличаются друг от друга в зависимости от типа топлива (водород или водородсодержащая газовая смесь) и окислителя (кислород или воздух), типа ТЭ (гидрофильные или гидрофобные электроды и т. д.), типа системы хранения и подготовки реагентов, мощности и назначения ЭХГ и т. п. Однако классификацию систем подвода реагентов, как и других вспомогательных систем, целесообразно проводить по функциональным признакам. Система подвода реагентов обеспечивает подвод реагентов от системы хранения и подготовки реагентов к батарее ТЭ, поддержание с заданной точностью давления реагентов в газовых полостях батарей и давления электролита, раздачу реагентов по ТЭ батареи.

Основной функцией системы является автоматическое поддержание заданного перепада давлений на электродах ТЭ со свободным электролитом или заданного абсолютного давления в газовых камерах ТЭ со «связанным» электролитом. Ввиду того что в системе хранения и подготовки реагентов водород и кислород находятся, как правило, в сжатом состоянии, основными устройствами системы подвода реагентов являются регуляторы давления. По выбору задающего давления регулятора можно выделить:

- системы, в которых опорным давлением является давление окружающей среды (атмосферное давление);
- то же, но собственное давление в корпусе;
- то же, но давление одного из реагентов;
- то же, но давление электролита.

В разработках ЭХГ наиболее часто встречаются системы первых двух типов. В водородно-кислородных ЭХГ, используемых на земле, в качестве опорного давления берется атмосферное давление, водород и кислород поступают в батарею ТЭ через регуляторы перепада давления (РПД). Типичными примерами являются ЭХГ мощностью 25 Вт на основе ТЭ с гидрофильными электродами для питания ретрансляционной аппаратуры разработки фирмы «Сименс», ФРГ (баллонное хранение реагентов; избыточное давление реагентов на входе в батарею после РПД составляет 0,04 МПа); ЭХГ с номинальной мощностью 32 кВт на основе ТЭ с гидрофобными электродами для электромобили «Электрован» разработки фирмы

«Юнион карбайд», США (криогенное хранение реагентов; избыточное давление реагентов после РПД незначительно превышает атмосферное; кислородный регулятор давления объединен с эжектором в один узел). В обоих ЭХГ давление электролита равно атмосферному. В ЭХГ, предназначенных для работы в космосе или под водой, опорным давлением служит, как правило, давление газа в корпусе. Например, в ЭХГ для космического корабля «Аполлон» (разработка фирмы «Пратт энд Уитни», США) в качестве опорного давления используется давление азота, заполняющего пространство между батареей ТЭ и корпусом блока ЭХГ. Давление азота передается электролиту через гибкую диафрагму, являющуюся внешней периферией опорной пластины электродов. Давление реагентов превышает давление азота на 0,035–0,07 МПа. Абсолютные давления водорода, кислорода и азота соответственно равны 0,44; 0,421 и 0,362 МПа. Система подвода реагентов ЭХГ, предназначенного для применения под водой и размещенного в герметичном корпусе, как правило, содержит дополнительные устройства (регулятор давления на продувочном кислородном трубопроводе, дроссель на продувочном водородном трубопроводе и систему дожигания продувочного водорода), автоматически поддерживающие давление газовой смеси внутри корпуса постоянным.

В системе подвода реагентов в ЭХГ мощностью 50 Вт для работы под водой (разработка английской фирмы «Электрик пауэр сторидж») в качестве опорного давления используется давление азота, но система выполнена по разгруженной схеме, т. е. давление азота изменяется при изменении глубины погружения ЭХГ. Опорным давлением может служить давление одного из реагентов. В системах водородно-воздушных ЭХГ, разработанных К. Кордешем (США), опорным давлением является давление воздуха (один из реагентов), равное давлению атмосферы.

Представляет интерес классификация систем подвода реагентов по энергопотреблению на собственные нужды:

- системы прямого регулирования, в которых используется потенциальная энергия сжатого реагента;
- системы непрямого регулирования, к которым извне подводится дополнительная энергия в виде электричества или сжатого газа;
- смешанные системы.

Смешанные системы характерны для водородно-воздушных ЭХГ: система подачи водорода является системой прямого регулирования, а система подачи воздуха, являясь одновременно и системой удаления воды, — системой непрямого регулирования, так как вентилятор и устройство для регулирования расхода воздуха на реакцию пропорционально току нагрузки потребляют электрическую энергию. При использовании водородно-воздушных ТЭ с гидрофильными электродами давление электролита может отстраиваться от атмосферного посредством вакуумного насоса с сигнализатором перепада давления на воздушном электроде.

Возможна также классификация систем подачи реагентов по способу подачи реагентов (непрерывная, прерывистая, пульсирующая), соотношению давлений реагентов [различные давления водорода и кислорода (воздуха), одинаковые давления], конструктивным и другим признакам.

5.2.2. Классификация систем удаления воды

Как и в случае систем подвода реагентов, к классификации систем удаления воды (СУВ) возможны различные подходы. Для разработки СУВ наибольшее значение имеет классификация по следующим признакам:

- по физическому принципу, т. е. по способам удаления воды непосредственно из зоны реакции ТЭ;
- по способу регулирования баланса воды;
- по уровню рабочей температуры ТЭ;
- по количеству контуров.

Наиболее охватывающей является классификация СУВ по физическому принципу. В этом случае можно выделить СУВ, реализующие четыре способа удаления воды из зоны реакции ТЭ:

гравистатические (вода стекает в жидкой фазе из зоны реакции под действием силы гравитации, минуя стадию испарения, или отсасывается с помощью капиллярных сил), см. подробно гл. 6;

статические (происходит диффузионный перенос паров воды);

с регенерацией электролита (вода выводится из ТЭ с электролитом, затем в специальном устройстве происходит регенерация электролита, электролит с исходной концентрацией возвращается в ТЭ);

динамические (вода испаряется с поверхности электрода в поток проходящего через ТЭ газа).

Классификация по способу регулирования баланса воды является существенным добавлением к классификации по физическому принципу, так как поддержание баланса воды является второй важнейшей функцией СУВ, обеспечивающей работоспособность самой системы при изменяющихся внешних условиях в течение длительного времени. Выбор способа удаления воды из зоны реакции ТЭ и способа регулирования баланса воды практически полностью определяет направление разработки СУВ.

В зависимости от уровня рабочей температуры ТЭ, как уже отмечалось в гл. 1, можно выделить низкотемпературные (ниже 100 °С) и среднетемпературные (200–220 °С) СУВ, которые значительно различаются выбором параметров (давление и расход циркулирующего газа, концентрация электролита, температура конденсатора — для динамических систем), реализацией

термостатирования ТЭ, выбором способа регулирования баланса воды, конструктивным исполнением.

Классификация по количеству контуров (двухконтурные и одноконтурные СУВ) позволяет подчеркнуть взаимосвязь СУВ с системой термостатирования и отвода теплоты. Данная классификация особое значение имеет для динамических систем. В двухконтурной системе контуры отвода воды и теплоты выполнены раздельно, например циркулирующий газ транспортирует из ТЭ только образующуюся воду, а теплота уносится из ТЭ хладагентом, т. е. процессы тепло- и массопереноса протекают раздельно. Как правило, низкотемпературные системы являются двухконтурными. Двухконтурные системы отличаются простотой схемы. В одноконтурной системе контуры отвода воды и теплоты совмещены, т. е.

система удаления воды является одновременно и системой отвода теплоты. Классическим примером одноконтурной СУВ является среднетемпературная система удаления воды и теплоты ЭХГ для космического корабля «Аполлон», в которой теплота от ТЭ переносится в конденсатор за счет теплоемкости циркулирующего водорода.

Тип ТЭ также может оказать влияние на выбор типа СУВ, способа регулирования баланса воды, параметров СУВ и конструктивного исполнения системы. По этой причине имеет смысл выделить СУВ для ТЭ с ионообменной мембраной, со свободным или связанным электролитом.

На рис. 5.1 представлена классификация СУВ по физическому принципу, рассмотренная ниже более подробно.

Статические СУВ

В статических системах пары воды диффундируют с поверхности электрода ТЭ к поверхности с более низким парциальным давлением паров воды, способы создания которой и определяют в первую очередь различия данных систем. Более низкое парциальное давление паров воды может быть получено охлаждением поверхности ниже точки росы, при этом сконденсированная влага может непосредственно стекать в водосборник под действием сил гравитации либо отсасываться с помощью системы фитилей благодаря действию капиллярных сил. При расположении рядом с электродом матрицы, пропитанной раствором щелочи, более концентрированным, чем электролит ТЭ, также создаются условия для поглощения паров воды. Поддержание более высокой концентрации электролита в матрице, называемой диффузионной или транспортной, может быть осуществлено испарением воды с противоположной стороны матрицы непосредственно в полость пониженного давления, соединенную с космическим вакуумом или внешним конденсатором, уносом воды циркулирующим электролитом с его последующей регенерацией и другими способами.

Основным преимуществом статической СУВ является возможность разработки вспомогательных систем ЭХГ без агрегатов с движущимися деталями (насосы, вентиляторы) за исключением электромагнитных клапанов, так как принципиально отсутствует необходимость в

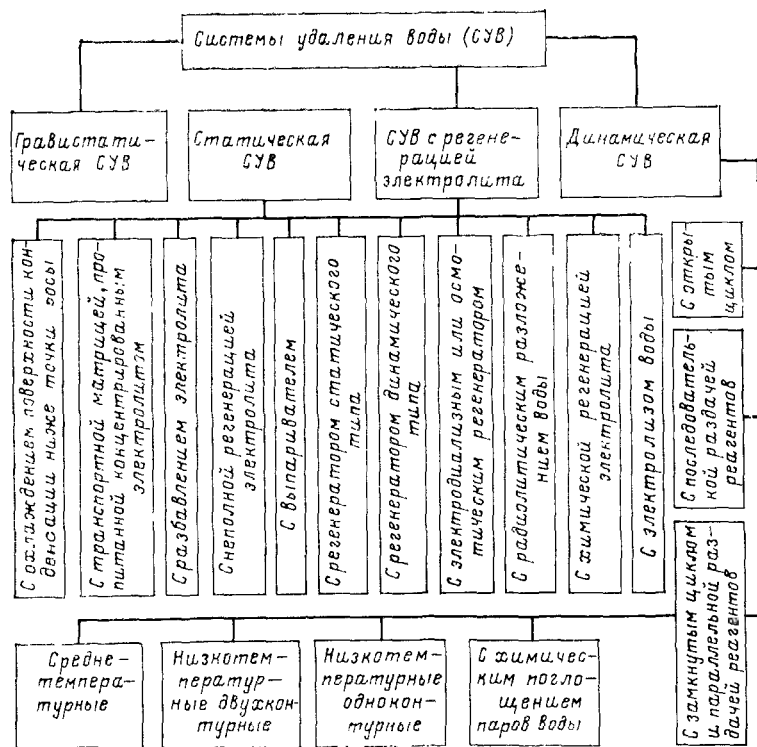


Рис. 5.1. Классификация систем удаления воды.

создании принудительного потока реагента или электролита для удаления воды.

Так как распределение концентрации электролита по поверхности электрода отображает распределение концентрации по поверхности диффузионной матрицы, то данная система позволяет достигнуть равномерного распределения концентрации электролита и температуры

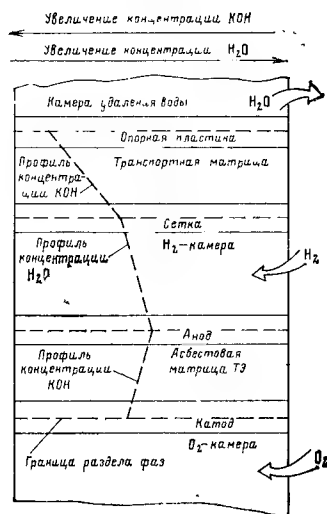


Рис. 5.2. Схема ТЭ со статической системой удаления воды, содержащей вакуумируемую камеру удаления воды (разработка фирмы «Аллис Чалмерс», США).

по поверхности электрода, что особенно важно в случае использования ТЭ в капиллярной матрицей (связанный электролит). Однако создание статической СУВ связано с рядом трудностей вследствие переноса теплоты за счет теплопроводности газа в зазоре между электродом и охлаждаемой поверхностью и усложнения конструкции батарей ТЭ.

Наибольшее развитие статические СУВ получили в разработках фирмы «Аллис-Чалмерс», США. В водородно-кислородном ЭХГ космического назначения мощностью 2 кВт на основе ТЭ с асбестовой матрицей система выполнена как двухконтурная, т. е. процессы тепло- и массопереноса осуществляются раздельно и независимо один от другого. Теплота отводится изнутри ТЭ к наружной поверхности через магниевые элементы конструкции, охлаждаемые циркулирующим гелием. Пары воды диффундируют с поверхности водородного электрода (концентрация электролита в асбестовой матрице около 35%) через водородную камеру к транспортной матрице, пропитанной электролитом с более высокой концентрацией (около 40%) и разделяющей водородную камеру с камерой удаления воды (рис. 5.2). Последняя периодически сообщается с вакуумом, благодаря чему пары воды удаляются. Таким образом, регулирование концентрации электролита в обеих матрицах и скорость удаления воды из ТЭ при данной температуре непосредственно зависят от давления в камере удаления воды. В конструкции электродов и транспортной матрицы предусмотрены резервуары (соответственно дополнительный объем пор электродов и опорная пластина из пористого никеля), обеспечивающие возможность изменения объема электролита при изменении его концентрации в процессе регулирования баланса воды. Данные резервуары являются, следовательно, элементами системы регулирования. Фирма «Аллис-Чал-

мерс» также проводила работы по созданию второго варианта статической СУВ, в которой предусматривалось охлаждение асбестовой матрицы, являющейся поверхностью конденсации паров воды, с помощью циркулирующего хладагента и отвод воды по капиллярам в асбесте в накопительную емкость. Данная система считалась перспективной для использования в ЭХГ космического назначения. Для ЭХГ, используемого на земле, фирмой предложена статическая система, которая отличается от варианта с вакуумируемой камерой удаления воды тем, что транспортная матрица омывается потоком циркулирующего электролита, из которого вода удаляется в регенераторе электролита, а теплота — в теплообменнике, установленном после регенератора электролита.

СУВ с регенерацией электролита

Данные СУВ являются наиболее многообразными. Системы различаются устройством регенератора электролита, в котором осуществляется удаление воды, образующейся в ТЭ.

Наиболее простыми являются *СУВ с разбавлением электролита*; в этом случае регенератор электролита отсутствует. Характерным признаком такой системы является наличие емкости для размещения разбавленного электролита, конструктивное оформление которой позволяет провести дальнейшее разделение систем. Конструкция электролитной емкости зависит от типа ТЭ (со свободным или связанным электролитом), способа раздачи реагентов по ТЭ батареи (параллельная или последовательная) и количества ТЭ, соединенных электрически последовательно. Системы с разбавлением электролита различаются между собой также способом регенерации электролита при подготовке ЭХГ для последующего цикла работы (замена электролита, обезвоживание электролита с помощью подсоединяемой стеновой СУВ, электролиз разбавленного электролита в регенеративных установках). Недостаток системы — ухудшение со временем ВАХ ТЭ, связанное с уменьшением концентрации электролита. В связи с этим системы нашли применение при работе ТЭ с низкими плотностями тока (10^{-3} — 10^{-2} А/см²) в течение длительного времени (месяцы и годы) или при кратковременной работе ТЭ с высокими плотностями тока (около 0,1 А/см² и выше). Примерами использования систем с разбавлением электролита в разработках являются:

энергоустановка на основе ЭХГ мощностью 10 Вт для энергоснабжения стационарного морского буя фирмы

«Электрик пауэр сторидж» (Великобритания) — рабочая плотность тока 10^{-3} А/см², время работы без обслуживания 3 года, ТЭ со свободным электролитом, параллельная раздача реагентов по ТЭ, электролитная емкость образована верхней частью корпуса, в котором расположены ТЭ;

энергоустановка с ЭХГ мощностью 25 Вт фирмы «Сименс» (ФРГ) для питания транзисторного преобразователя частоты телевизионной ретрансляционной станции — плотность тока $3 \cdot 10^{-3}$ А/см², время работы без обслуживания 12 мес, батарея состоит из 34 последовательно соединенных ТЭ по электричеству и реагентам, система содержит дополнительно электролитный контур с делителем электролита, обеспечивающим выравнивание концентрации электролита и снижение утечек тока по электролиту;

энергоустановка мощностью 4 МВт авиационно-космического назначения фирмы «Юнайтед эйркрафт корп.» (США), проектная плотность тока 3,7 А/см², время непрерывной работы 30 с, ТЭ со связанным электролитом, электролитной емкостью служит пористая матрица, замыкающая к водородному электроду, регенерация электролита осуществляется продувкой сухого газа через батарею ТЭ с помощью пристыкуемой стендовой системы удаления воды в период подготовки ЭХГ на базе.

Промежуточное положение между СУВ с разбавлением электролита и СУВ с регенератором электролита занимают системы с *неполной регенерацией электролита*, т. е. СУВ с разбавлением электролита, но содержащие различные устройства, которые задерживают скорость разбавления электролита посредством добавления в электролит сухой или более концентрированной щелочи.

Целесообразно выделить следующие разновидности СУВ:

системы, обеспечивающие поддержание переменной концентрации электролита, но более высокой по сравнению с концентрацией в системах с разбавлением электролита;

системы, обеспечивающие поддержание концентрации электролита в заданных пределах;

системы, поддерживающие постоянную концентрацию электролита.

К первому типу относится СУВ с размещением ТЭ в контейнере, в котором на некоторой высоте над первоначальным уровнем электролита установлена решетка с твердым КОН. По мере работы ТЭ объем электролита увеличивается, когда уровень электролита доходит до решетки, твердый КОН растворяется и концентрация электролита увеличивается. Данная система нашла практическое применение в ЭУ мощностью 60 Вт фирмы «Электрик пауэр сторидж» (Великобритания), предназначенной для питания морского маяка и работающей без обслуживания в течение 6 мес, а также в ЭУ мощностью до 100 Вт той же фирмы, предназначенной для снабжения электроэнергией подводного дома в течение 10 дней.

В СУВ второго типа из электролитного контура периодически сливается часть разбавленного электролита, после этого в контур добавляется концентрированный электролит до достижения максимальной концентрации. Процесс может осуществляться вручную или автоматически. Автоматическая система использована в энергоустановке мощностью 100 Вт фирмы «Варта» (ФРГ), предназначенной для снабжения электроэнергией непрерывно в течение 6 мес приборов типа преобразователей частоты телепередатчиков, геофизических измерительных станций и автоматических радиомаяков. В этой системе из электролитного контура автоматически сливается электролит с концентрацией 2—2,5 н. КОН и добавляется концентрированный электролит до достижения концентрации 6 н. КОН [5.6].

В СУВ третьего типа постоянная концентрация электролита поддерживается за счет непрерывного слива разбавленного электролита и добавления концентрированного. Добавление концентрированного электролита может быть осуществлено, например, с помощью каплеуловителя, снабженного регулирующими кранами, или с помощью диффузионной трубки, соединяющей электролитную камеру ТЭ с резервуаром концентрированного электролита. Исследования, проведенные фирмой «Сименс» (ФРГ), показали, что система с диффузионной трубкой (поперечное сечение несколько квадратных миллиметров, длина 10 мм) может обеспечить работоспособность ТЭ (ток 1,5 А, напряжение 0,85 В) в течение 10 лет при однократной загрузке в электролитную емкость 100 г твердого КОН и 450 см³ 12 М КОН, при этом концентрация сливаемого электролита составляет около 0,1 М КОН.

В СУВ с *выпаривателем* вода испаряется из электролита либо при повышенной температуре, либо под разрежением (выпариватель вакуумного типа). В первом случае из электролита испаряется больше воды, чем образуется, поэтому часть паров воды конденсируется и возвращается в электролит ТЭ в жидком виде. В СУВ с выпаривателем вакуумного типа разрежение над электролитом создается вакуумным насосом или другим специальным устройством. Преимуществом выпаривателя вакуумного типа является удаление воды при низкой рабочей температуре ТЭ. Кроме того, пониженное давление электролита позволяет подавать в ТЭ окислитель (воздух) при атмосферном давлении. Устройство

имеет минимальные потери теплоты, так как испаренная реакционная вода направляется в конденсационную камеру, находящуюся при более высоком давлении по сравнению с испарительной камерой и охлаждаемую электролитом испарительной камеры, тем самым достигается регенерация теплоты, затрачиваемой на испарение образующейся воды.

В СУВ с регенераторами динамического типа через электролит проходит газ, который уносит пары воды. В качестве газа-носителя могут использоваться кислород, воздух, азот, углеводороды. Газ-носитель может циркулировать по замкнутому контуру, содержащему конденсатор с водоотделителем, или по разомкнутому контуру, когда в качестве газа-носителя используется воздух, служащий окислителем для ТЭ, при этом одновременно в регенераторе электролита происходит декарбонизация воздуха. Регенерация электролита возможна непрерывная или периодическая.

В отличие от регенераторов динамического типа в регенераторах статического типа газ-носитель неподвижен, служит для компенсации гидростатического давления электролита в пористой диафрагме. Пары воды диффундируют от пористой диафрагмы, омываемой электролитом, через камеру с газом-носителем к охлаждаемой металлической стенке, на которой происходит конденсация паров. Собранная влага удаляется из камеры. Системы этого типа предложены фирмой «Сименс» (ФРГ). При использовании асбеста в качестве материала диафрагмы достигнуты удельные характеристики регенератора 0,5 кг/кВт и 0,8 дм³/кВт при концентрации 8 н. КОН с температурой 80 °С и хладагента с температурой 20 °С. Предложенные варианты системы позволяют не только удалять из электролита реакционную воду, но и отводить теплоту, образующуюся в ТЭ в результате реакции, путем испарения избыточного количества воды и возвращения этой сконденсированной воды обратно в электролитный контур. Данная СУВ использована в разработках ЭХГ фирмы «Сименс». Для ЭХГ мощностью 2 кВт регенератор статического типа имеет массу 4,5 кг, объем 3,8 л.

В СУВ с электролизатором способ отделения воды от электролита принципиально отличается от способов, используемых в регенераторах динамического или статического типа. В предложенном Э. Юсти и А. Винзелем

электролизаторе, содержащем камеры для концентрированного и разбавленного электролита, разделенные селективно проницаемой мембраной, под действием электролиза ионы электролита переносятся через мембрану из камеры для разбавленного электролита в камеру для концентрированного электролита. Сконцентрированный электролит поступает в электролитный контур ЭХГ, а разбавленный электролит сливается из камеры. В качестве электродов диализатора могут использоваться «вентильные» электроды. Преимущество электролиза — отсутствие температурных ограничений по удалению воды. В анодном пространстве (камера для разбавленного электролита) может циркулировать раствор карбоната, содержащий катион электролита; эта СУВ позволяет удалять воду при комнатной температуре. На втором международном коллоквиуме по прямому преобразованию энергии была продемонстрирована действующая модель электролизатора. Устройство с одной камерой снижает концентрацию КОН с 6 н. до 0,5 н., трехкамерное устройство — до 0,001 н., т. е. из диализатора выходит практически чистая вода. Для очистки 1 л 6 н. раствора КОН необходимо 300 А·ч. Напряжение ячейки 0,2—1,0 В. С учетом диффузии воды через мембрану для получения 600 см³ сильно разбавленной щелочи необходимо затратить от 60 до 300 Вт·ч.

Для удаления воды из электролита может быть использован также регенератор осмотического типа. Данный способ регенерации кислого электролита использован в ЭХГ мощностью 2 кВт на основе ТЭ с ионообменными мембранами фирмы «Томсон Рамо Вулдридж» (США). В осмотическом устройстве использована катионная мембрана. Во время 100-ч испытаний устройства от 6 н. H₂SO₄ отделялась вода (pH ≥ 5) со скоростью 0,9 кг/ч.

Существует СУВ с радиолитическим разложением воды. Внутри ТЭ находится источник радиоактивного излучения (²¹⁰Po, Pu и др.), который покрывает поверхность кислородного электрода. Концентрация электролита в ТЭ остается практически постоянной, так как вода, образующаяся в ТЭ, компенсирует разлагаемую радиоллизом воду. Преимущество способа — малый объем ТЭ. Радиоллиз может осуществляться и вне элемента.

Возможны СУВ удаления воды и с химической регенерацией электролита. В этих системах разбавленный

электролит из ТЭ поступает в устройство, в котором вода из электролита поглощается на реакцию, например в гальванический элемент типа $\text{Na}|\text{NaOH}|\text{O}_2$ ($\text{Na} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{4}\text{O}_2 \rightarrow \text{NaOH}$) или в генератор водорода с гидридом металла.

К СУВ с электролизом воды можно отнести электролизеры в регенеративных водородно-кислородных установках.

Динамические СУВ

Данные СУВ получили наибольшее распространение в разработках ЭХГ фирмами США, Великобритании, Франции и Японии.

В зависимости от использования реагента, выходящего из ТЭ, динамические СУВ делятся на СУВ с открытым, или разомкнутым, циклом и СУВ с замкнутым циклом.

В СУВ с открытым циклом удаление воды достигается испарением образующейся воды с поверхности электрода ТЭ в поток газа, протекающего над электродом, и истечением парогазовой смеси в окружающее пространство. Этот способ удаления воды из ТЭ отличается простотой и надежностью из-за отсутствия контура циркуляции рабочего газа с необходимыми агрегатами (побудитель циркуляции, конденсатор и т. п.). Недостатками СУВ с открытым циклом являются низкий коэффициент использования реагентов (за исключением воздушной СУВ) и невозможность использования удаленной воды в связи с ее выбросом с продувочными газами в окружающее пространство.

В СУВ с открытым циклом может быть использована для удаления воды продувка водорода или кислорода, продувка водорода и кислорода одновременно и продувка воздуха. Удаление воды потоком водорода выгодно использовать в среднетемпературных ТЭ, когда расход водорода для удаления воды приблизительно равен расходу водорода для удаления теплоты. Этот способ использован в ЭУ фирмы «Пратт энд Уитни» (США) космического назначения, в которой применены модифицированные среднетемпературные ТЭ Бэкона (200—260 °С) со щелочным электролитом (70—85% КОН). Удаление воды продувкой водорода осуществляется также в ЭХГ на основе низкотемпературных ТЭ этой же фирмы, предназначенных для питания ракет и спутников в течение 5—60 мин (рабочая плотность тока до

3,9 А/см²; отвод теплоты — испарением запасенной воды из фитилей, размещенных между ТЭ). Система с открытым циклом может быть использована для удаления воды в аварийных случаях при отказах основной системы с замкнутым циклом или при работе на пиковых нагрузках. Так, во время полета космического корабля «Джемини-7» после возникновения неисправности в системе накопления воды в одной из батарей ТЭ вода уносилась потоком кислорода. В случае аварии ЭХГ на основе ТЭ с щелочным электролитом целесообразно использовать для удаления воды оба реагента с целью их полного использования.

Системы с открытым циклом, в которых для удаления воды используется воздух, целесообразно выделить особо в связи с их многообразием. Воздушные СУВ в свою очередь можно классифицировать по различным признакам: способу регулирования баланса воды; способу поддержания постоянной кратности циркуляции (или коэффициента избытка воздуха); типу ТЭ (со свободным или связанным электролитом, кислым или щелочным электролитом); уровню рабочей температуры ТЭ; назначению ЭХГ (электромобиль, энергоснабжение армейской аппаратуры, электростанция); типу топлива и системы хранения и подготовки топлива и т. д.

Примеры разработок:

в ЭХГ мощностью 6 кВт для электромобиля фирмы «Юнион карбайд» (США) удаление воды осуществляется потоками воздуха и водорода. Атмосферный воздух, подаваемый в ЭХГ вентилятором, охлаждает сначала водородный конденсатор, затем радиатор, далее через поглотитель CO_2 попадает в батарею ТЭ с циркулирующим электролитом, увлажненный в ТЭ воздух выбрасывается в атмосферу;

в ЭХГ с номинальной мощностью 2,5 кВт фирмы «Энерджи конвершн» (Англия) образующаяся вода удаляется потоком воздуха, расход которого пропорционален току нагрузки. Воздух, очищенный от масла, пыли и CO_2 , подается в батарею ТЭ ротационным компрессором, причем ток является датчиком для электродвигателя. Раздача воздуха по ТЭ параллельная. Выходящий воздух попадает в ловушку электролита и затем выбрасывается в атмосферу через контрольный клапан, поддерживающий избыточное давление воздуха на выходе около 0,0075 МПа;

в ЭХГ с циркулирующим электролитом мощностью 5 кВт фирмы «Жэнэраль д'электриситэ» (Франция) воздух, выходящий из батарей ТЭ, проходит через устройство, соединенное с системой удаления CO_2 , что позволяет стабилизировать температуру и концентрацию КОН в уловителе CO_2 и не допустить чрезмерного повышения концентрации КОН в ТЭ при рабочей температуре 90—100 °С. Регулирование баланса воды достигается за счет возможности изменения концентрации электролита от 6 до 12 н. КОН;

в ЭХГ фирмы «Пратт энд Уитни» (США) мощностью 500 Вт на основе ТЭ с асбестовой матрицей, пропитанной 30%-ным раствором КОН, воздух нагнетается в воздушные камеры ТЭ вентилятором, часть влажного воздуха, выходящего из ТЭ, возвращается на вход вентилятора для повторного использования;

в ЭХГ фирмы «Аллис-Чалмерс» (США) мощностью 5 кВт воздух подается в батарею ТЭ компрессором при абсолютном давлении 0,14 МПа. Выходящий из ТЭ воздух попадает в конденсатор, где из него удаляется вода для использования в генераторе водорода, получаемого из углеводородов, и в скруббере CO_2 .

В ЭУ с длительным временем работы (неделя и более) выгодно применять СУВ с замкнутым циклом. В общем виде СУВ с замкнутым циклом содержит поверхности испарения (поверхности электродов ТЭ), конденсатор, устройство для отделения жидкой фазы от газообразной, устройство для создания потока газа в контуре и регулирующее устройство, обеспечивающее баланс образующейся и отводимой воды. Вместо конденсатора и устройства для разделения фаз может быть использован реактор для химического поглощения паров воды. Системы с замкнутым циклом различаются способом раздачи газов по ТЭ батарей (параллельная, последовательная), уровнем рабочей температуры ТЭ (средне- и низкотемпературные), количеством контуров (одноконтурные и двухконтурные), способом регулирования баланса воды, способом поддержания циркуляции газа.

Наиболее разработаны системы с параллельной раздачей реагентов по ТЭ батарей. На устройство системы сильное влияние оказывает уровень температуры ТЭ.

Характерной особенностью среднетемпературной СУВ (200—250 °С) является ее тесная связь с системой тер-

морегулирования вследствие переноса водородом значительного количества тепла за счет своей теплоемкости.

Примеры разработок среднетемпературных систем:

в ЭХГ мощностью 5 кВт, созданном Бэконом, образующееся тепло снимается за счет теплоемкости H_2 и избыточного удаления H_2O ; система циркуляции водорода включается периодически при повышении температуры батарей выше предварительно установленной, избыточно удаленная вода возвращается в электролитный контур по сигналу дифференциального датчика давлений на электродах; давление реагентов 2,0—4,0 МПа, массовая концентрация электролита 45% КОН [5,5];

в ЭХГ фирмы «Пратт энд Уитни» (США), использованном для энергоснабжения космического корабля «Аполлон», система удаления воды и теплоты достигла технического совершенства; циркулирующий водород удаляет только образующуюся воду, при этом баланс воды достигается благодаря возможности изменения массовой концентрации электролита от 70 до 85% КОН; теплота переносится из батарей в конденсатор за счет теплоемкости водорода, температура батарей поддерживается регулированием расхода водорода через регенеративный теплообменник.

Для ТЭ, работающих при температуре ниже 100 °С, целесообразно использовать двухконтурную СУВ, так как для переноса теплоты за счет теплоемкости водорода требуется значительное увеличение расхода циркулирующего водорода. Низкотемпературные двухконтурные СУВ с контуром циркуляции H_2 использованы, например, в ЭХГ фирмы «Пратт энд Уитни» (США) космического назначения для проектов, которые последовали за проектом «Аполлон», и в ЭХГ для глубоководного аппарата (батарея на основе ТЭ с матричным электролитом, образующаяся теплота удаляется потоком хладагента), в ЭХГ фирмы «Юнион карбайд» для электромобиля «Электровэн» (теплота удаляется циркулирующим электролитом). Вместо контура циркуляции водорода может быть использован контур циркуляции кислорода. Низкотемпературные двухконтурные СУВ, предложенные в патентной литературе, различаются способами регулирования баланса воды, устройством агрегатов, входящих в состав системы.

Однако низкотемпературная СУВ может быть выполнена и как одноконтурная, но в отличие от одноконтурных среднетемпературных систем в этом случае отвод теплоты из ТЭ целесообразно осуществлять за счет испарения избыточного количества воды, возвращая ее в электролит в жидком виде. Возвращение воды в электролитную камеру происходит, например, через пористую пластину, внутреннее капиллярное давление в которой превышает разность давлений между газовой и элект-

ролитной камерой, по сигналу поплавкового клапана, установленного в электролитной камере ТЭ. Тепловой баланс ТЭ поддерживается регулированием частоты вращения электродвигателя водородного вентилятора по сигналу термопары, находящейся в электролите. Преимуществом одноконтурной низкотемпературной СУВ перед двухконтурной является упрощение конструкции системы и ТЭ за счет упразднения системы терморегулирования батарей.

В системе с химическим поглощением воды вместо конденсатора и устройства для разделения фаз установлен реактор для химического поглощения паров воды, например реактор с гидридом лития, который, поглощая воду, генерирует водород. Баланс воды в этой системе контролируется посредством изменения расхода циркулирующего водорода по сигналу датчика давления газа в контуре.

В особую группу следует выделить *СУВ с последовательной раздачей* реагентов по ТЭ батарей. Особенность указанной системы заключается в том, что ТЭ и конденсаторы соединены последовательно по газу таким образом, что газ, выходящий из предыдущего ТЭ, проходит в последующий через конденсатор. В отличие от СУВ с замкнутым циклом в этой СУВ расход газа, циркулирующего между элементом и конденсатором, переменен, в то же время систему нельзя считать системой с открытым циклом в связи с тем, что газ не выбрасывается в окружающее пространство. В системе с последовательной раздачей газа отсутствует насос для циркуляции газа и направленный поток газа создается вследствие снижения давления реагента в результате его потребления на реакцию в ТЭ. Баланс образующейся и удаляемой воды в ЭХГ с циркулирующим электролитом обеспечивается термостатированием ТЭ и конденсаторов и выбором их числа. Преимущество данной системы: отсутствие потребления энергии на собственные нужды, бесшумность работы, высокая надежность. К недостаткам можно отнести некоторое усложнение СУВ за счет увеличения числа конденсаторов.

5.2.3. Классификация систем термостатирования и отвода теплоты

Классификация систем термостатирования может быть проведена по аналогии с классификацией систем удаления воды, т. е.:

по физическому принципу, или способам удаления теплоты из зоны реакции;
по уровню рабочей температуры ТЭ (средне- и низкотемпературные);
по степени разделения процессов тепло- и массопереноса (независимые в двухконтурных СУВ и совмещенные в одноконтурных системах);
по способу регулирования температуры и другим признакам.

Наиболее охватывающей является классификация по физическому принципу:

- системы с циркулирующим электролитом;
- системы с циркуляцией специального хладагента;
- системы, в которых теплота удаляется циркулирующим водородом;
- системы с теплопроводами;
- системы с удалением теплоты испарением воды.

Значительное распространение в разработках ЭХГ получили системы с циркулирующим электролитом. Электролит нагревается в батарее ТЭ и охлаждается в обычном теплообменнике, например типа жидкость — воздух, или в регенераторе электролита статического типа в результате испарения избыточной воды. Так как электролит является эффективным средством для отвода теплоты и отвод теплоты происходит непосредственно из зоны реакции, то система с циркулирующим электролитом обеспечивает равномерное распределение температуры и концентрации электролита по ТЭ батареи и внутри ТЭ. Циркуляция электролита значительно облегчает поддержание баланса воды; при загрязнении электролита его легко заменить или очистить во внешнем контуре, что снижает требования к чистоте реагентов. Однако циркулирующий электролит выдвигает необходимость решения вопросов, связанных с шуптированием ТЭ по электролиту (токи утечки по электролиту, газо-выделение и перенос массы).

Системы с циркуляцией специального хладагента (органическая диэлектрическая жидкость, дистиллированная вода) позволяют облегчить решение этой проблемы, однако введение в батарею ТЭ теплообменника с хладагентом ухудшает удельные характеристики батареи, влечет за собой появление значительного теплового сопротивления между электродом и хладагентом и возникновение неравномерности распределения темпе-

ратуры по поверхности электродов ТЭ. Данные системы получили распространение в ЭХГ на основе низкотемпературных ТЭ с капиллярной матрицей, разработанных фирмой «Пратт энд Уитни» для космического применения и глубоководных аппаратов, фирмой «Аллис-Чалмерс» и др. В патентной литературе предложены различные технические решения, позволяющие уменьшить недостатки системы.

Системы с удалением теплоты циркулирующим водородом целесообразно использовать в среднетемпературных ЭХГ. Системы удаления воды и теплоты в этом случае совмещены. (Более подробно см. раздел по динамическим СУВ). Водород, как и циркулирующий электролит, удаляет теплоту практически из зоны реакции ТЭ, однако в отличие от системы с циркулирующим электролитом в данной системе отсутствует проблема закорачивания ТЭ по электролиту.

В системах с теплопроводами удаление теплоты из ТЭ осуществляется за счет теплопроводности элементов конструкции ТЭ (электроды, электролит, корпус) или по специальному теплопроводу (например, магниевые теплопроводы в ЭХГ космического назначения фирмы «Аллис-Чалмерс», охлаждаемые гелием). Предложена система с использованием тепловой трубы, погруженной в электролит ТЭ, при этом температура кипения термостатирующей жидкости лежит в области рабочих температур ТЭ.

В системах с удалением теплоты испарением воды термостатирование ТЭ достигается за счет испарения с поверхности электрода (в динамических СУВ), или в регенераторе электролита статического типа, или в системе с выпаривателем необходимого избыточного количества воды и возвращением этой воды в жидком виде обратно в электролит. (Более подробно см. подпараграф 5.2.2.)

5.2.4. Классификация систем удаления инертных примесей

По физическому процессу возможны системы с поглощением инертных примесей и системы с вытеснением их из ТЭ. Системы с поглощением инертных примесей (химическое поглощение, адсорбция, дожигание) в ЭХГ могут иметь ограниченное применение. Получили распространение системы с вытеснением инертных примесей. Данные системы могут работать по принципу

промывки [периодическое снижение и(или) повышение давления в газовой полости ТЭ] или продувки (выдувание инертных примесей из ТЭ наружу вместе с некоторым количеством чистого реагента).

В системе с продувкой характерным является наличие клапана, установленного на выходе из ТЭ и периодически открываемого. Экономичность продувки (потери чистого реагента в процессе удаления инертных) определяется в первую очередь способом раздачи реагентов по ТЭ батареи, поэтому целесообразно выделить системы с параллельной, последовательной и комбинированной раздачей реагентов.

В системах с параллельной раздачей реагентов возможны системы без циркуляции и с циркулирующей газом. При циркуляции газа инертные примеси поступают в контур, откуда они могут быть удалены через продувочный клапан. Недостатком системы является значительный расход чистого реагента при продувке. Однако из-за простоты данная система получила значительное распространение в разработках ЭХГ. Экономичность продувки повышается, если между продувочным клапаном и контуром установлено несколько ТЭ, последовательно соединенных по газу.

Повышенной экономичностью и надежностью отличаются системы с последовательной раздачей реагентов, так как инертные примеси выносятся из первых по ходу газа ТЭ в последние. Данная система использована в ЭХГ мощностью 25 Вт фирмы «Сименс» (ФРГ). Применение системы ограничивается увеличенным гидравлическим сопротивлением газового тракта.

Система с комбинированной (параллельно-последовательной) раздачей реагентов сочетает высокую экономичность системы с последовательной раздачей и приемлемое гидравлическое сопротивление системы с параллельной раздачей. В разработках ЭХГ фирмы «Сименс» применено каскадирование ТЭ по газу [5.4]. При каскадной раздаче газ последовательно проходит несколько ступеней, при этом в каждой ступени каскада ТЭ соединяются по газу параллельно.

По временному параметру продувка бывает периодическая и непрерывная. Обычно используется периодическая продувка. При использовании в качестве окислителя воздуха удаление инертных примесей происходит непрерывно, обычно в этом случае удаление инертных

совмещается с удалением воды, что достигается дополнительным увеличением расхода воздуха (приблизительно в 2 раза) по сравнению с расходом воздуха, необходимым для устойчивой работы ТЭ.

По способу регулирования возможна нерегулируемая (временная через равные интервалы времени независимо от условий работы ТЭ) и регулируемая (например, по току, напряжению последнего ТЭ, напряжению батареи ТЭ).

5.3. ПРИМЕР РАСЧЕТА ДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ УДАЛЕНИЯ ВОДЫ

Для водородно-кислородных ЭХГ на основе низкотемпературных ТЭ с жидким щелочным электролитом перспективна динамическая СУВ, основными преимуществами которой являются:

- устойчивое поддержание баланса воды в широком диапазоне изменения параметров;
- простота и надежность регулирования баланса воды;
- возможность реализации с помощью известных устройств;
- вынос инертной примеси из полостей ТЭ;
- значительный опыт разработки как за рубежом, так и в СССР.

Расчет такой системы будет нами рассмотрен в качестве примера. Динамические СУВ по способу раздачи газа по ТЭ батареи подразделяются на СУВ с параллельной и последовательной раздачей, в которых процессы тепло- и массопереноса существенно различаются. В СУВ с параллельной раздачей газа массоперенос осуществляется в направлении ТЭ — конденсатор, и наоборот, в СУВ с последовательной раздачей газа дополнительно существует перенос массы между ТЭ. Для анализа этих процессов необходимо исследовать процессы тепло- и массообмена, протекающие внутри ТЭ при прохождении через него потока газа, а также процессы массопереноса между ТЭ и агрегатами СУВ.

Динамическая СУВ воды с параллельной раздачей газов по элементам батареи

Динамическая СУВ представляет собой замкнутый контур, в котором вынужденный поток водорода, проходя через ТЭ батареи и охлаждаемый конденсатор, обеспечивает удаление воды из зоны реакции.

Рассмотрим процесс тепло- и массообмена в ТЭ при испарении воды в вынужденном потоке водорода. Для исследования была принята упрощенная модель ТЭ (рис. 5.3). Она представляет собой два

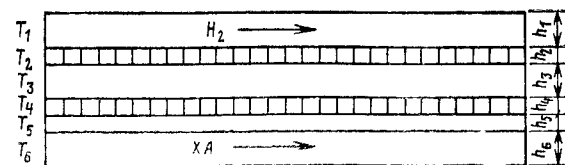


Рис. 5.3. Упрощенная модель ТЭ.

тонких пористых электрода с распределенными источниками теплоты. Толщина электродов мала по сравнению с их линейными размерами и не превышает 1 мм. Электроды разделены водным раствором гидроксида калия. В процессе работы ТЭ в нем образуется вода и выделяется теплота. Вода образуется со стороны водородного электрода. Принимается, что образующаяся вода поступает в электролит и перемешивается с ним, т. е. испарение воды происходит из электролита. Количество образующейся воды согласно закону Фарадея пропорционально току нагрузки. Количество выделяющейся теплоты определяется теплотой диссоциации при электрохимической реакции, омическим сопротивлением и поляризационными потерями и равно

$$P = I(E_{\phi} - U),$$

где I — ток нагрузки; E_{ϕ} — фиктивное значение ЭДС, рассчитанное по тепловому эффекту реакции; U — напряжение ТЭ.

Принимается, что выделяющаяся теплота распределяется между электродами равномерно. Поток водорода, проходя над поверхностью электрода, частично потребляется на реакцию, подогревается и насыщается парами воды за счет ее испарения. Со стороны кислородного электрода расположен теплообменник для съема теплоты. Очевидно, что поле температур и концентраций электролита в реальном ТЭ должно быть описано весьма сложной системой дифференциальных уравнений, решение и анализ которых представляет значительные трудности.

Введем некоторые допущения, позволяющие провести количественные оценки и выявить основные зависимости, не искажая сущности протекающих процессов.

Основные допущения и уравнения тепломассообмена

1. Рассматриваем стационарный во времени процесс.
 2. Процесс токообразования протекает равномерно по всей поверхности электрода и не зависит от температуры и концентрации электролита.
 3. Коэффициенты тепло- и массообмена принимаем постоянными по длине электрода.
 4. Концентрация электролита в поровом пространстве постоянна.
 5. Теплопроводности в газе и электролите не учитываются, так как они малы по сравнению с теплопроводностью электродов.
 6. Утечки теплоты с поверхности ТЭ пренебрегаем.
 7. Рассматриваем одномерную в направлении потока водорода задачу, поскольку основной градиент температур и концентраций имеется в направлении потока.
 8. Скорость диффузии пара с поверхности электрода в потоке водорода определяется формулой Дальтона [5.8], которая справедлива для стационарного процесса влагопереноса при испарении жидкости со свободной поверхности.
 9. Не учитывается зависимость физических свойств электродов, электролита и хладагента от температуры.
- С учетом сделанных допущений система уравнений тепломассообмена для рассматриваемого случая примет следующий вид.

Уравнение теплового баланса для потока водорода

$$\frac{d}{dx} (Q_{m,1} c_{p1} T_1) = \alpha_1 \delta (T_2 - T_1) + \dots$$

$$+ \alpha_m \delta (C_{H_2O, 2} - C_{H_2O, 1}) c_{p H_2O} T_2 - \frac{3,36}{9} J c_{p H_2} T_1, \quad (5.1)$$

где $Q_{m, 1}(x) = (Q_{m, H_2}^{вх} - g^*_{H_2} \delta x) \left(1 + \frac{C_{H_2O, 1}}{C_{H_2O, 2}} \right)$ — массовый расход

пароводородной смеси; $Q_{m, H_2}^{вх}$ — массовый расход сухого водорода на входе в элемент; $g^*_{H_2}$ — удельный расход водорода, потребляемый на реакцию; $C_{H_2O} = p_{H_2O}/R_{H_2O}T$ — концентрация воды в потоке пароводородной смеси; α_T — коэффициент теплоотдачи от электрода к потоку водорода; T_1 — температура потока водорода; α_m — коэффициент массо(влаги)обмена.

Уравнение теплового баланса для водородного электрода

$$- \lambda_2 \frac{dT_2}{dx^2} = - \frac{\alpha_m}{h_2} (C_{H_2O, 2} - C_{H_2O, 1}) (c_{p H_2O} T_2 + r) + \frac{\lambda_3}{h_2} \frac{T_4 - T_2}{h_3} + \frac{q_{исг}^{H_2}}{h_2} - \frac{\alpha T}{h_2} (T_2 - T_1) - \frac{3,36}{9} J c_{p H_2} (T_2 - T_1), \quad (5.2)$$

где T_2 — температура водородного электрода; $q_{исг}^{H_2}$ — тепловыделение на водородном электроде; $q_{исг}^{H_2} + q_{исг}^{O_2} = (E_{\phi} - U) J \cdot 10^4$; U — напряжение элемента; E_{ϕ} — фиктивное значение ЭДС ТЭ, рассчитанное из теплового эффекта реакции; J — плотность тока, снимаемого с ТЭ; r — теплота испарения.

Граничные условия:

$$\left. \frac{dT_2}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{dT_2}{dx} \right|_{x=l};$$

$$C_{H_2O, 1}|_{x=0} = C_{H_2O, 1}^{вх}.$$

Уравнение баланса масс для электролита

$$- D_{H_2O} \frac{d^2 C_{H_2O, 2}}{dx^2} = \frac{3,36 J}{h_3} - \frac{\alpha_m}{h_3} (C_{H_2O, 2} - C_{H_2O, 1}), \quad (5.3)$$

где $C_{H_2O, 2} = \gamma(1 - C_{KOH}/100)$ — концентрация воды в электролите; C_{KOH} — массовая концентрация электролита; γ — плотность электролита; D_{H_2O} — коэффициент диффузии воды в электролите.

Поскольку достоверных значений коэффициента диффузии воды в электролите в литературе найти не удалось, принимаем, что $D_{H_2O} = D_{KOH}$ (этим допущением несколько занижается поток воды, поскольку известно, что $D_{H_2O} > D_{KOH}$). Коэффициент диффузии щелочи в электролите зависит от температуры и концентрации [1.1]:

$$D_{KOH} = D_0 (1 - A) \sqrt{C_M} + B C_M,$$

где A, B — эмпирические коэффициенты; C_M — молярная концентрация; D_0 — коэффициент диффузии при бесконечном разбавлении.

Используя приведенное соотношение и экспериментальные ре-

зультаты, получаем зависимость коэффициента диффузии D_{KOH} от температуры и массовой концентрации:

$$D_{KOH} = 3,02 \cdot 10^{-8} T [1 - 1,215 \sqrt{g_x(1 + g_x)} + 3,39 g_x(1 + g_x)], \quad (5.4)$$

где $g_x = C/100$ — концентрация электролита.

Граничные условия:

$$\left. \frac{dC_{H_2O, 2}}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{dC_{H_2O, 2}}{dx} \right|_{x=l} = 0.$$

Уравнение теплового баланса для кислородного электрода

$$\lambda_4 \frac{dT_4}{dx^2} = \frac{q_{исг}^{O_2}}{h_4} - \frac{\lambda_2}{h_4} \frac{T_4 - T_2}{h_3} - \frac{\lambda_5}{h_4} \frac{T_4 - T_6}{h_5}, \quad (5.5)$$

где T_4 — температура кислородного электрода.

Граничные условия:

$$\left. \frac{dT_4}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{dT_4}{dx} \right|_{x=l} = 0.$$

Уравнение теплового баланса для хладагента

$$Q_{m, хл} c_{p хл} \frac{dT_6}{dx} = \frac{T_4 - T_6}{R_{эф}} \delta, \quad (5.6)$$

где $R_{эф}$ — эффективное термическое сопротивление теплоотдачи от кислородного электрода к хладагенту; $c_{p хл}$ — теплоемкость хладагента; T_6 — температура потока хладагента.

Уравнение баланса масс для потока водорода

$$\left. \begin{aligned} Q_{m, H_2} &= - D_{H_2} \frac{1}{M_{H_2}} \frac{dC_{H_2}}{dx} + w(x) \frac{1}{M_{H_2}} C_{H_2}; \\ Q_{m, H_2O} &= - D_{H_2O} \frac{1}{M_{H_2O}} \frac{dC_{H_2O, 1}}{dx} + w(x) \frac{1}{M_{H_2O}} C_{H_2O, 1}, \end{aligned} \right\} \quad (5.7)$$

где $D_{H_2} = D_{H_2O}$ — коэффициенты взаимной диффузии паров воды и водорода;

$$\left. \begin{aligned} \frac{dQ_{m, H_2}}{dx} &= - \frac{1}{M_{H_2}} \frac{3,36 J}{9}; \\ \frac{dQ_{m, H_2O, 1}}{dx} &= \frac{\alpha_m}{M_{H_2O}} (C_{H_2O, 2} - C_{H_2O, 1}). \end{aligned} \right\} \quad (5.8)$$

Граничные условия:

$$\left. \frac{dC_{H_2O, 1}}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{dC_{H_2O, 1}}{dx} \right|_{x=l} = 0;$$

$$\left. \frac{dC_{H_2}}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{dC_{H_2}}{dx} \right|_{x=l} = 0.$$

Так как скорость потока $w(x)$ меняется незначительно, то вместо (5.7) я (5.8) можно записать

$$\left. \begin{aligned} -D_{\text{H}_2\text{O}} \frac{d^2 C_{\text{H}_2\text{O},1}}{dx^2} + w \frac{dC_{\text{H}_2\text{O},1}}{dx} - \frac{z_M}{h_1} (C_{\text{H}_2\text{O},2} - C_{\text{H}_2\text{O},1}); \\ -D_{\text{H}_2} \frac{d^2 C_{\text{H}_2}}{dx^2} + w \frac{dC_{\text{H}_2}}{dx} = -\frac{3,36}{9} J. \end{aligned} \right\} \quad (5.9)$$

Таким образом, получена замкнутая система дифференциальных уравнений, описывающих процесс тепломассообмена в ТЭ. Аналитическое решение полученной системы представляет известные трудности. Решение полученной системы удобнее производить численным методом с применением ЭВМ. Однако для некоторых частных задач, представляющих практический интерес, можно получить решения системы уравнений в явном виде.

Температура и концентрация электролита постоянны по длине электролита

Данный случай представляет практический интерес при рассмотрении систем как с циркулирующим электролитом, где постоянство температуры и концентрации обеспечивается за счет циркуляции электролита, так и с отдельным электролитом при умеренных плотностях тока, когда градиентами температур и концентраций электролита можно пренебречь. Для рассматриваемого случая система дифференциальных уравнений существенно упрощается. Для удобства в данном случае уравнения запишем не для концентраций паров воды, а для влагосодержаний.

Уравнение теплового баланса для водорода примет вид

$$\frac{d}{dx} (Q_{m,1} c_{p1} T_1) = \alpha_T \delta (T_2 - T_1) + K_x \delta (X_2 - X_1) c_{p \text{H}_2\text{O}} T_2 - \frac{3,36}{9} J c_{p \text{H}_2\text{O}} T_1, \quad (5.10)$$

где $Q_m(x) = (Q_{m, \text{H}_2}^{\text{вх}} - g_{\text{H}_2}^* \delta x) (1 + X) -$ массовый расход водорода; $Q_{m, \text{H}_2}^{\text{вх}} = Q_{m, \text{H}_2}^{\text{н}} + Q_{m, \text{H}_2}^*$; X — относительное массовое содержание воды в потоке водорода; K_x — коэффициент массоотдачи, отнесенный к разности влагосодержаний,

$$K_x = \frac{\alpha_M \rho_K}{a R_{\text{H}_2\text{O}} T \left(X_2 + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2}} \right)}; \quad (5.11)$$

a — постоянный коэффициент; X_2 — влагосодержание при температуре электрода.

Уравнение материального баланса имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dx} (Q_{m, \text{H}_2} X) &= R_x (X_2 - X) \delta \\ \text{или} \quad \frac{d}{dx} [(Q_{m, \text{H}_2}^{\text{вх}} - g_{\text{H}_2}^* \delta x) X] &= K_x (X_2 - X) \delta. \end{aligned} \right\} \quad (5.12)$$

После преобразований получаем

$$X = \frac{K_x}{K_x - g_{\text{H}_2}^*} X_2 - \left(\frac{K_x}{K_x - g_{\text{H}_2}^*} X_2 - \dot{X}_{\text{вх}}^* \right) \times \frac{K_x - g_{\text{H}_2}^*}{g_{\text{H}_2}^*} \times \left(\frac{Q_{m, \text{H}_2}^{\text{вх}} - g_{\text{H}_2}^* \delta x}{Q_{m, \text{H}_2}^{\text{вх}}} \right), \quad (5.13)$$

где

$$X_{\text{вх}}^* = \frac{Q_{m, \text{H}_2}^{\text{вх}} - Q_{m, \text{H}_2}^*}{Q_{m, \text{H}_2}^{\text{вх}} - g_{\text{H}_2}^* \delta x} X_{\text{вх}}.$$

Предельное значение влагосодержания $X_{\text{пред}}$, к которому стремятся влагосодержания пароводородной смеси, определяется выражением

$$\frac{X_{\text{пред}} - X}{X_{\text{пред}} - X_{\text{вх}}^*} = \left(\frac{Q_{m, \text{H}_2}^{\text{вх}} - g_{\text{H}_2}^* \delta x}{Q_{m, \text{H}_2}^{\text{вх}}} \right)^{\frac{K_x - g_{\text{H}_2}^*}{g_{\text{H}_2}^*}}. \quad (5.14)$$

Обычно расход водорода в СУВ значительно превышает расход водорода, являющегося на реакцию. Следовательно, с точностью, достаточной для инженерных расчетов, можно расходом на реакцию пренебречь, тогда выражение (5.14) примет вид

$$\frac{X_2 - X}{X_2 - X_{\text{вх}}^*} = \exp \left(-\frac{K_x \delta}{Q_{m, \text{H}_2}^{\text{вх}}} x \right). \quad (5.15)$$

Среднее по длине электрода количество воды, удаляемой с поверхности электрода, должно равняться количеству образующейся воды, т. е.

$$\frac{1}{l} \int_0^l K_x (X_2 - X) dx = g_{\text{H}_2\text{O}}^*.$$

После преобразований получим, что количество воды, удаляемой из ТЭ, $Q_{m, \text{H}_2\text{O}} = Q_{m, \text{H}_2} (X_{\text{вых}} - X_{\text{вх}})$ пропорционально расходу циркулирующего водорода и разности влагосодержаний на выходе и входе в ТЭ. Температуру пароводородной смеси при известной температуре поверхности электрода можно определить из уравнения (5.10). Когда можно не учитывать расход водорода, потребляемого на реакцию, т. е. $Q_{m, \text{H}_2}^{\text{вх}} = Q_{m, \text{H}_2}^{\text{н}} = \text{const}$, температура смеси определяется выражением

$$T_1(x) = \frac{c_{p \text{H}_2\text{O}} T_2}{Q_{m, \text{H}_2} (X_2 - X_{\text{вх}})^{\frac{\alpha T}{c_{p \text{H}_2\text{O}} Q_{m, \text{H}_2}}}} \times$$

$$\times \left[(1 + X) \frac{\frac{\alpha_p}{c_p Q_{m, H_2}} + 1}{- (1 + X_{вх}) \frac{\frac{\alpha_T}{c_p Q_{m, H_2}} + 1} \right]. \quad (5.16)$$

Мы рассмотрели процесс тепломассообмена в ТЭ при испарении воды в вынужденный поток водорода. Однако для построения системы удаления воды, как указывалось выше, необходимо исследовать процессы массопереноса, протекающие между ТЭ и агрегатами СУВ, и установить взаимосвязь основных параметров СУВ.

Основные параметры СУВ

В самом общем случае баланс воды в батарее ТЭ характеризуется рядом параметров, например температурой батареи, концентрацией электролита, количеством удаляемой и образующейся воды, зависящих от большого числа внешних воздействий (давление, ток нагрузки, расход водорода и т. п.). В общем виде установившееся состояние СУВ будет описываться довольно громоздкой системой уравнений [5.9]

$$\left. \begin{aligned} y_{1вх} &= f_1(y_{1вх}, y_{2вх}, \dots, y_{mвх}); \\ y_{2вх} &= f_2(y_{1вх}, y_{2вх}, \dots, y_{mвх}); \\ &\dots \\ y_{lвх} &= f_l(y_{1вх}, y_{2вх}, \dots, y_{mвх}), \end{aligned} \right\} \quad (5.17)$$

где $y_{1вх}, y_{2вх}, \dots, y_{lвх}$ — выходные параметры системы; $y_{1вх}, y_{2вх}, \dots, y_{mвх}$ — внешние воздействия на систему.

Анализ данной системы уравнений с учетом влияния всех параметров на условия массообмена в батарее и конденсаторе на данном этапе представляет значительные трудности. Задача существенно облегчается, если принять следующие допущения:

1. Вольт-амперная характеристика батареи ТЭ в рассматриваемом диапазоне изменения параметров линейна и не зависит от температуры и концентрации электролита.

2. Процесс массообмена в контуре протекает при изотермических условиях, т. е. при фиксированных температурах батареи и конденсатора, причем батарея и конденсатор при этом рассматриваются как «черный» ящик. Параметры пароводородной смеси на выходе из батареи определяются решением системы уравнений (5.10), (5.16), а параметры смеси на выходе из конденсатора — температурой конденсации.

3. Расход водорода в контуре циркуляции постоянный.

4. Водород и электролит в ТЭ находятся в тепловом и массовом равновесии, т. е. влагосодержание зависит только от температуры и концентрации электролита.

Принятые допущения позволяют, не нарушая существа физических процессов, протекающих в СУВ, проанализировать взаимное влияние параметров на баланс воды в ТЭ батареи.

С учетом принятых допущений система уравнений (5.17) примет вид:

напряжение ТЭ

$$U = E_0 - \alpha I, \quad (5.18)$$

где E_0 — напряжение элемента при нулевом токе нагрузки; I — ток нагрузки; α — коэффициент пропорциональности;

количество образующейся воды согласно закону Фарадея

$$Q_{m, H_2O}^* = \frac{9I}{F} \cdot 3600 = 0,336I; \quad (5.19)$$

количество выделяющейся теплоты

$$P = I(E_\phi - U); \quad (5.20)$$

количество удаляемой воды

$$Q_{m, H_2O} = Q_{m, H_2} (X_{вх} - X_{вх}) \quad (5.21)$$

или, записывая через парциальные давления,

$$Q_{m, H_2O} = Q_{m, H_2} \frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}} \left(\frac{p^p_{H_2O}}{p - p^p_{H_2O}} - \frac{p^k_{H_2O}}{p - p^k_{H_2O}} \right), \quad (5.22)$$

где Q_{m, H_2} — расход циркулирующего водорода; $p^p_{H_2O}$ — парциальное давление паров воды в потоке водорода на выходе из батареи; $p^k_{H_2O}$ — парциальное давление паров воды на выходе из конденсатора.

Давление паров воды $p^p_{H_2O}$ является функцией температуры и концентрации электролита, которую, предполагая справедливость закона Рауля для рассматриваемого диапазона концентраций электролита, можно записать

$$p^p_{H_2O} = p_{H_2O} (1 - N), \quad (5.23)$$

где p_{H_2O} — давление паров над водой при температуре электролита; N — содержание гидроокиси калия в электролите, моль/л.

Давление паров $p^k_{H_2O}$ на выходе из конденсатора является функцией только температуры и определяется выражением

$$\ln p^k_{H_2O} = -\frac{r}{RT_k} + C, \quad (5.24)$$

где r — теплота парообразования; R — универсальная газовая постоянная; C — константа.

С учетом (5.23) и (5.24) уравнение (5.22) можно переписать в виде

$$Q_{m, H_2O} = Q_{m, H_2} \frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}} \left[\frac{(1 - N) \exp\left(-\frac{r}{RT_s} + C\right)}{p - (1 - N) \exp\left(-\frac{r}{RT_s} + C\right)} - \frac{\exp\left(-\frac{r}{RT_k} + C\right)}{p - \exp\left(-\frac{r}{RT_k} + C\right)} \right], \quad (5.25)$$

где T_s и T_k — соответственно температуры ТЭ и конденсатора.

Поскольку рассматривается статический режим работы, т. е. количество образующейся воды равно количеству удаляемой, можно

записать $Q^*_{m, H_2O} = Q_{m, H_2O}$ или, используя (5.19) и (5.25) и про-
водя преобразования,

$$Q_{m, H_2O} = \frac{0,336I}{\frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}} Q_{m, H_2}} = \left[\frac{(1-N) \exp\left(-\frac{r}{RT_9} + C\right)}{p - (1-N) \exp\left(-\frac{r}{RT_9} + C\right)} - \frac{\exp\left(-\frac{r}{RT_K} + C\right)}{p - \exp\left(-\frac{r}{RT_K} + C\right)} \right] \quad (5.26)$$

Уравнение материального баланса (5.26) определяет взаимосвязь основных параметров системы удаления воды: тока нагрузки, расхода водорода, температур батареи и конденсатора, равновесного значения концентрации электролита, давления в контуре. Влияние основных параметров системы удаления воды (температуры

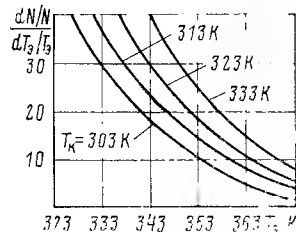


Рис. 5.4. Относительное изменение концентрации электролита в зависимости от температуры батареи.

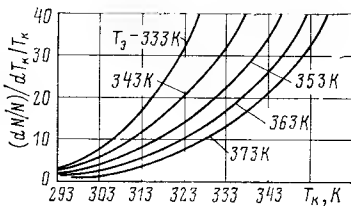


Рис. 5.5. Относительное изменение концентрации электролита в зависимости от температуры конденсатора.

батареи T_9 , температуры конденсатора T_K и давления в контуре p) на диапазон изменения относительных концентраций электролита характеризуется выражениями (5.27)–(5.29), полученными дифференцированием уравнения (5.26),

$$\frac{dN/N}{dT_K/T_K} = -\frac{1-N}{N} \frac{r}{RT_K} \frac{p^k_{H_2O}}{p^3_{H_2O}} \left(\frac{p - p^3_{H_2O}}{p - p^k_{H_2O}} \right)^2; \quad (5.27)$$

$$\frac{dN/N}{dT_9/T_9} = \frac{1-N}{N} \frac{r}{RT_9}; \quad (5.28)$$

$$\frac{dN/N}{dp/p} = -\frac{1-N}{N} \left[1 - \frac{p^k_{H_2O}}{p^3_{H_2O}} \left(\frac{p - p^k_{H_2O}}{p - p^3_{H_2O}} \right)^2 \right]. \quad (5.29)$$

Наибольшее влияние на относительное изменение концентрации электролита оказывают температуры батареи и конденсатора. Давление в контуре циркуляции влияет значительно слабее (рис. 5.4–5.6).

Для упрощения расчетов с целью определения необходимых параметров удобно использовать номограмму (рис. 5.7), которая представляет собой графическое решение уравнения (5.26). В левой части номограммы приведены кривые зависимости давления паров воды над электролитом для различных температур и концентраций электролита, построенные по справочным данным и экстраполированные по правилу Бабо [5.10], в правой части — кривые зависимости количества воды G_{H_2O} , удаляемой 1 кг сухого водорода, для ряда значений температур за конденсатором.

Указанная номограмма связывает все параметры, характеризующие СУВ, и позволяет для заданных условий, не производя трудоемких расчетов, с достаточной точностью определить недостающие параметры.

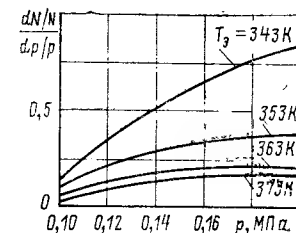


Рис. 5.6. Относительное изменение концентрации электролита в зависимости от давления.

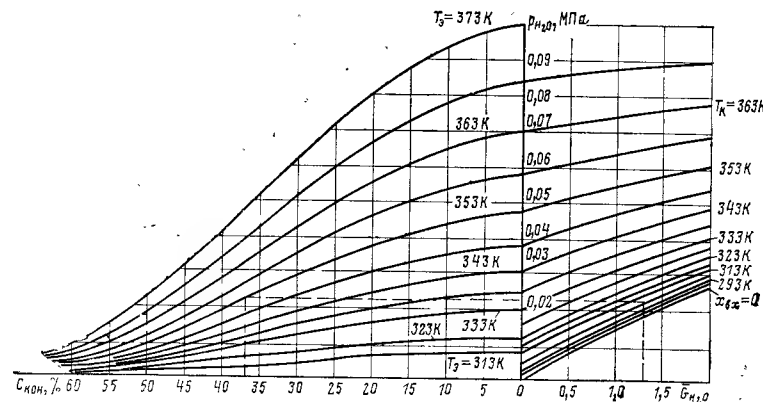


Рис. 5.7. Номограмма для определения параметров системы удаления воды.

5.4. СИСТЕМА ПОДАЧИ РЕАГЕНТОВ

Важным этапом разработки и проектирования систем автоматического регулирования является выбор их элементов в соответствии с требованиями, предъявляемыми к их мощности, точности и надежности, а также в зависимости от имеющихся в наличии источников энергии.

На ранних стадиях разработки ЭХГ системы автоматического регулирования комплектовались, как пра-

вило, из узлов и агрегатов унифицированных систем, не предназначенных для этих целей и не удовлетворявших ряду важных требований, предъявляемых к ним в связи со спецификой работы средств автоматики в средах кислорода, водорода, растворах щелочей и повышенными механическими и климатическими воздействиями. На этих стадиях средства автоматики лишь функционально обеспечивали работу лабораторных макетов ЭХГ и входящие в него системы не могли обеспечить устойчивую и длительную работу в режиме автоматического регулирования, контроля и защиты.

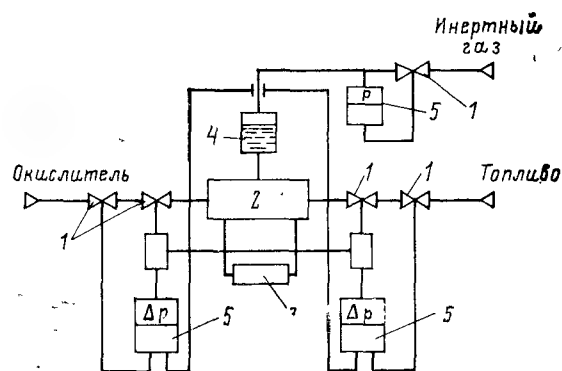


Рис. 5.8. Схема регулирования давления газов.

1 — электромагнитный клапан; 2 — батарея ТЭ; 3 — электрическая нагрузка; 4 — компенсатор электролита; 5 — блок системы управления (p — регулирование давления; Δp — регулирование по перепаду давления).

Переход к созданию ЭХГ как источника электрической энергии для конкретных объектов, естественно, потребовал разработки совершенно новых специфических устройств и элементов, логически и функционально увязанных в единую систему автоматики.

Одним из необходимых условий эффективной работы ЭХГ является стабилизация таких параметров, как давление, перепад или равенство давлений топлива и окислителя и перепад давления между реагентами и электролитом (в случае жидкого электролита). Выполнение этого требования в условиях нестационарных нагрузок и других внешних возмущений может обеспечить лишь автоматическая система управления.

Первые схемы таких систем были опубликованы в работах Бэкона (Васон F. T) и фирмы «Аллис-Чаммерс».

Были предложены системы смешанного типа (прямое и непрямоое регулирование).

На рис. 5.8 и 5.9 представлены две схемы непрямого регулирования, включающие в себя элементы пневмоавтоматики, а на рис. 5.10 — схема прямого регулирования с использованием регуляторов прямого действия.

Все три схемы осуществляют регулирование параметров газообразных реагентов в зависимости от давления электролита, которое в свою очередь определяется давлением задающего инертного газа.

В связи с тем что для работы систем непрямого регулирования требуется дополнительная энергия извне в

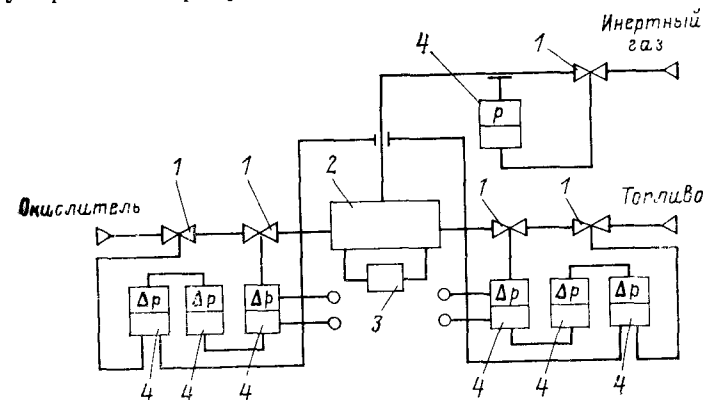


Рис. 5.9. Схема регулирования давления газов.

1 — электромагнитный клапан; 2 — батарея ТЭ; 3 — электрическая нагрузка; 4 — блок системы управления.

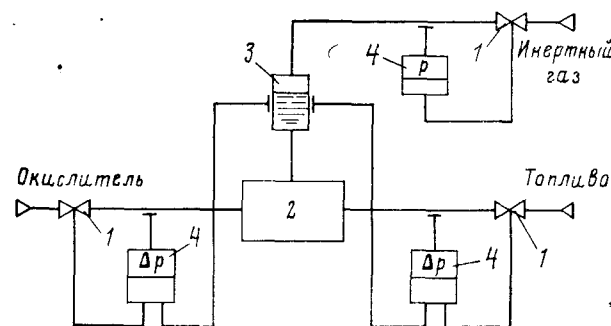


Рис. 5.10. Схема регулирования давления газов.

1 — электромагнитный клапан; 2 — батарея ТЭ; 3 — компенсатор электролита; 4 — блок системы управления.

виде электричества или сжатого газа, разработчики ЭХГ в дальнейшем отказались от использования подобных систем. В дальнейшем разработки были направлены на создание схем, использующих регуляторы прямого действия (рис. 5.11—5.13).

Перепад давления между окислителем и электролитом стабилизируется с помощью пропорционального регулятора прямого действия мембранного типа.

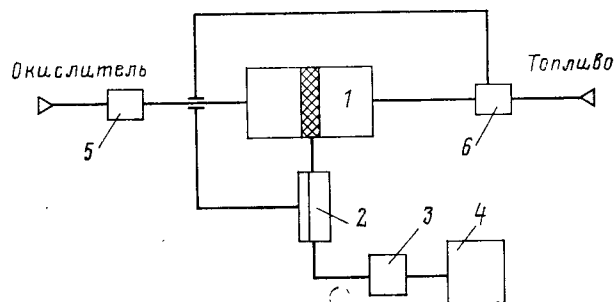


Рис. 5.11. Схема регулирования давления газов.

1 — ТЭ; 2 — регулятор перепада давления; 3 — насос электролита; 4 — резервуар; 5 — редуктор; 6 — уравнительный клапан.

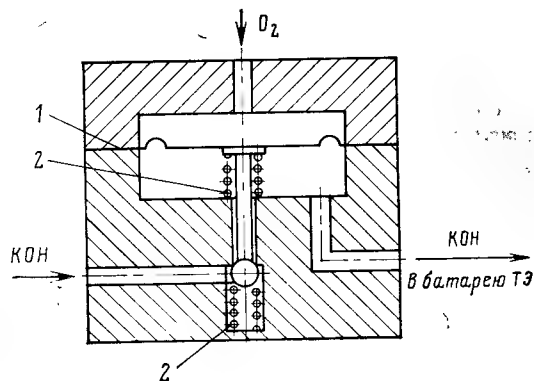


Рис. 5.12. Схема регулятора давления.

1 — мембрана; 2 — пружина.

Существенным в данной системе является конструктивное объединение регулятора перепада и регулятора равенства давлений в единый пневматический узел, функциональная связь в котором осуществляется с по-

мощью нагруженных мембран. Такое конструктивное исполнение обеспечивает хорошие массо-габаритные характеристики. К недостаткам данной системы нужно отнести невозможность резервирования, опасность смешения реагентов и снижение метрологических характеристик из-за способа стабилизации перепада топлива — электролит посредством регулирования подачи топлива в зависимости от давления окислителя.

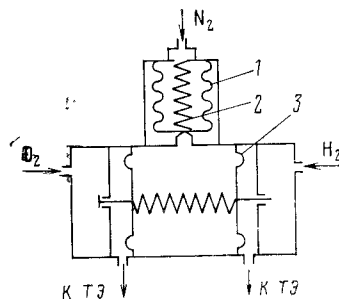


Рис. 5.13. Схема регулятора соотношения.

1 — сильфон; 2 — пружина; 3 — мембрана.

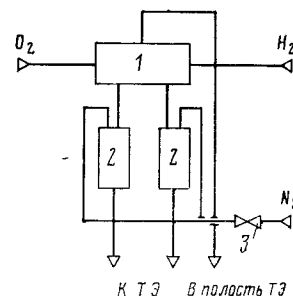


Рис. 5.14. Схема регулирования давления.

1 — комбинированный регулятор перепада давления; 2 — предохранительные клапаны диафрагменного типа; 3 — вентиль.

В другой аналогичной системе, представленной на рис. 5.14, регулирование перепада давления между реагентами и электролитом осуществляется с помощью комбинированного для обоих газов регулятора прямого действия.

Данное устройство должно иметь довольно высокие метрологические характеристики.

Известны система и средства регулирования перепада давления между реагентами и электролитом, основанные на работе регулятора перепада давления совместно с предохранительным клапаном диафрагменного типа, защищающим генератор от повышения давления. Указанный регулятор позволяет поддерживать равенство давлений реакционных газов между собой и заданный перепад давления между реакционными газами и опорным давлением инертного газа, который подается в полость электролита.

Основным агрегатом в системе подачи реагентов является регулятор перепада давления.

По принципу действия регуляторы подразделяются на регуляторы прямого и обратного действия. В регуляторе прямого действия открытие редукционного клапана происходит по направлению потока газа, закрытие — противоположного. В регуляторах обратного действия высокое входное давление, действуя на клапан, создает дополнительное (к запорной пружине) усилие, благодаря которому улучшается герметичность регулятора при отсутствии расхода.

По способу управления регуляторы подразделяются на регуляторы непосредственного и дистанционного управления. В регуляторах непосредственного управления настройки выходного давления осуществляется за счет уменьшения сжатия задающей пружины, а в регуляторах дистанционного управления регулировка выходного давления производится управляющим давлением сжатого газа.

Для некоторых вариантов ЭХГ необходимость в дистанционном управлении отпадает и соответственно значительно проще задавать опорное давление с помощью задающей пружины. Таким образом, анализ схем регуляторов показывает целесообразность применения схемы регулятора прямого действия без разработки непосредственного управления.

Для надежной герметизации газовых полостей ЭХГ при длительных перерывах в работе, а также для их защиты от чрезмерно высоких давлений в случае аварийных режимов работы системы подачи и хранения реагентов необходимо перед редукторами установить дистанционно управляемые запорные клапаны. С целью минимизации энергопотребления указанные клапаны должны быть с двумя устойчивыми положениями (импульсного переключения).

Высокие требования, предъявляемые к запорной арматуре, работающей в условиях агрессивной среды и возможной последующей кристаллизации электролита, требуют особого подхода к выбору уплотнительных устройств, их стойкости и стабильности.

Известные конструкции клапанов отличаются большим разнообразием конструктивных вариантов, причем на конструкцию клапана и элементов значительно влияют технологические и эксплуатационные факторы. Разработка электромагнитных клапанов должна вестись с учетом обеспечения:

минимальных массы, габаритов и энергопотребления при ограниченном рабочем токе;

весьма высокого уровня герметичности на высокотемпературных средах (водород, гелий);

работоспособности при высоких температурах и воздействии кислорода, водорода, раствора электролита, что накладывает значительные ограничения на выбор материала и исключает применение трущихся пар в рабочих плоскостях;

малых гидравлических сопротивлений конструкции;

весьма высокого уровня надежности, превышающего достигнутые значения на существующих конструкциях, для аналогичных условий, данные о которых опубликованы в литературе.

Указанные условия накладывают значительные ограничения на выбор конструкций клапана и его элементов.

Основными элементами, определяющими эксплуатационные качества клапана, являются: затвор, привод, разделитель между приводом и рабочей полостью, устройство фиксации затвора в одном из положений.

Затвор электромагнитного клапана выполняется как из металла, так и с применением неметаллов. Уплотнение металл — металл не обеспечивает достаточной герметичности. Из эластичных уплотнителей наиболее разработаны резиновые элементы, однако их применение имеет недостаток (увеличенный ход затвора из-за упругих и остаточных деформаций резины, старения резины и изменения ее свойств во времени и ряд других), но основное преимущество резины — обеспечение высокой герметичности при относительно низкой удельной нагрузке, позволяют применять резину в качестве уплотнения для затвора.

Электромагнитный привод является наиболее рациональным для таких клапанов. Он отличается быстротой действия, надежностью, компактностью, не требует промежуточной рабочей среды и достаточно прост конструктивно.

Устройство для разделения полостей привода и корпуса с применением в качестве уплотнения штока сальника из-за значительного трения, а также возможного попадания рабочих агрессивных сред в данных условиях применять не рекомендуется. Один из путей решения этого вопроса — применение эластичных разделителей,

позволяющих изолировать полость привода от среды.

Этот путь приводит к некоторому увеличению усилий привода за счет преодоления усилий от давления среды на разделитель, однако для клапанов, работающих при низких давлениях, такое решение целесообразно.

Входной клапан, работающий на давлении до 1 МПа, не может выполняться таким образом. В этом случае возможно применение герметичного привода с плоским якорем (без трущихся пар) и использование мембраны только для центрирования якоря.

Устройства для фиксации затвора в одном из положений известны с механической, пневматической и магнитной фиксацией. Механическая фиксация сложна и ненадежна, пневматическая требует малого изменения рабочих давлений в полостях клапана и усложняет конструкцию, магнитная фиксация наиболее проста, не требует тщательной обработки и испытаний.

При применении постоянных магнитов весьма важен вопрос о стабильности их свойств. Магнитная нестабильность может иметь обратимый и необратимый характер. Необратимые изменения вызываются естественным старением, воздействием вибрации и ударов. Обратимые изменения вызываются воздействием температуры и могут быть устранены повторным намагничиванием материала. Для обеспечения сохранения работоспособности привода с учетом изменения свойств постоянных магнитов в расчет вводится коэффициент запаса, равный 1,3—1,5.

С учетом анализа могут быть рекомендованы клапаны с электромагнитным вытяжным приводом, эластичным разделителем (мембраной), являющимся одновременно запирающим элементом клапана, встроенным фильтром на входе, фиксирующим элементом в виде вставки постоянного магнита и специальным седлом на корпусе, позволяющим ограничить деформацию резины и получить высокую герметичность затвора.

Для нормально открытого клапана может быть рекомендован привод, действующий на затвор через пружину; это позволяет достаточно просто решить задачу без увеличения прохода по седлу из толкателя.

Для входного клапана высокого давления может быть выбран электромагнитный привод цилиндрического типа с плоским якорем.

Таким образом, все конструкции могут иметь минимальное количество трущихся пар, изолированных от рабочей среды.

Для контроля работы регулятора давления и защиты ЭХГ от чрезмерных повышений для понижений давлений реагентов применяют датчики давления.

Различают два основных типа контактных датчиков давления: со скользящим контактом и с изменяющимся зазором между контактами.

У датчиков первого типа имеется резистор с линейным сопротивлением, с которым соприкасается один или несколько скользящих контактов. При перемещении ламели по резистору электрическое сопротивление изменяется пропорционально изменению давления.

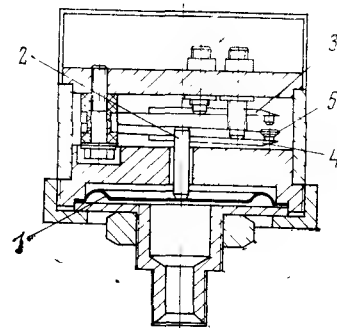


Рис. 5.15. Датчик давления.

1 — мембрана; 2 — толкатель; 3 — верхняя контактная пружина; 4 — средняя контактная пружина; 5 — нижняя контактная пружина.

Чувствительным элементом датчика второго типа (рис. 5.15) является мембрана. При подаче рабочей среды мембрана прогибается, перемещая толкателем среднюю контактную пружину до промежуточного положения между верхним и нижним контактами. При увеличении давления до значения верхней уставки контакт средней пружины замыкается с верхним контактом. При уменьшении давления до значения нижней уставки контакт средней пружины замыкается с нижним контактом. Нижний и верхний пределы уставки датчика выбирают исходя из запорных свойств пористой структуры электрода.

Таким образом, система подачи реагентов в ЭХГ состоит из входного электромагнитного клапана, регулятора перепада давления и датчика давления рабочих реагентов.

5.3. РАСЧЕТ КОНДЕНСАТОРОВ СИСТЕМ УДАЛЕНИЯ ВОДЫ ИЗ ЭХГ

Из § 5.3 следует, что роль конденсаторов в вопросе стабильности характеристик батареи ТЭ чрезвычайно

высока. Правильно рассчитанный и сконструированный теплообменник обеспечивает удаление образующейся воды во всем диапазоне рабочих параметров ЭХГ.

Как в статических, так и в динамических системах основной способ удаления воды — двойное фазовое превращение (испарение и конденсация).

В соответствии с принятой пневмогидравлической схемой и системой удаления воды следует различать сами агрегаты, осуществляющие собственно функцию конденсации водяного пара. В динамической системе при параллельной схеме включения ТЭ по рабочему реагенту (O_2 и H_2), транспортирующему водяной пар, это единственный теплообменный аппарат, обеспечивающий конденсацию и удаление всей генерируемой воды.

При последовательной схеме по рабочему газу — это ряд включенных между ТЭ конденсаторов, каждый из которых обеспечивает удаление воды из предвключенного к нему ТЭ.

Конденсаторы в статических системах, которые могут быть как встроены в ТЭ, так и вынесенного типа, в обоих случаях обеспечивают удаление воды из раствора щелочи за счет диффузии водяного пара к холодной поверхности через слой неподвижного газа.

5.5.1. Конденсаторы для динамических систем

В настоящее время расчет конденсаторов проводится обычно по среднему для всей теплообменной поверхности значению коэффициента теплопередачи, которое определяется по сумме тепловых сопротивлений с обеих сторон охлаждающей поверхности. Если тепловые сопротивления со стороны хладагента и стенки могут быть рассчитаны относительно легко и достаточно точно, то определение коэффициентов тепло- и массоотдачи со стороны парогазовой смеси вызывает большие затруднения. Критический обзор опубликованной по этому вопросу литературы приводит к заключению, что имеющиеся опытные данные пока недостаточны для получения надежных количественных зависимостей, позволяющих определять интенсивность процессов при конденсации пара из парогазовых смесей различного состава и для реальных условий работы теплообменных аппаратов.

При конденсации пара, содержащего даже сравнительно небольшую примесь неконденсирующегося газа, интенсивность процесса в отличие от случая чистого пара определяется не столько скоростью отвода выделяющейся при конденсации теплоты, а главным образом скоростью переноса вещества (пара) к охлаждаемой поверхности, на которой происходит конденсация. Поэтому в случае конденсации пара из парогазовой смеси правильнее говорить о массоотдаче, чем о теплоотдаче, или же, когда разность температур смеси и теплообменной поверхности такова, что отдачей теплоты нельзя пренебречь, — о совместно протекающих процессах тепло- и массоотдачи. Главным источником трудностей, возникающих при исследовании задачи о конденсации пара из парогазовой смеси является взаимное влияние процессов тепло- и массообмена.

Процесс конденсации пара из парогазовой смеси, как и всякий процесс взаимодействия между твердым телом и омывающей его средой, по физической сущности представляет собой перенос носителей энтальпии, количества движения и вещества в направлении, нормальном к поверхности тела (такое перемещение перпендикулярно поверхности тела принято называть поперечным). Указанное взаимодействие выражается в том, что поверхность получает некоторое количество теплоты и соответственно массы. При таком комплексном процессе, соединяющем в себе явления переноса теплоты и вещества в движущейся среде, возникают дополнительные эффекты, отсутствующие при раздельном их протекании. Совместные процессы оказываются вследствие этого взаимосвязанными.

Существенным для рассматриваемой задачи является еще тот факт, что твердая стенка, непроницаемая для инертного компонента парогазовой смеси, служит поверхностью стоков для конденсирующейся фазы. Вследствие наличия градиента концентраций возникает перенос массы путем диффузии в направлении, перпендикулярном поверхности раздела фаз. Этот диффузионный поток активного вещества должен сопровождаться встречной диффузией инертного компонента. Но, с другой стороны, очевидно, что в силу отмеченного свойства полупроницаемости теплообменной поверхности реальное существование при стационарных условиях постоянного видимого потока инертного компонента в направ-

лении нормали к поверхности является невозможным. Эти два взаимно противоположных требования удовлетворяются благодаря тому, что возникает дополнительный конвективный поток смеси, направленный навстречу диффузионному потоку инертного компонента и компенсирующий его (эффект Стефана).

Нейтрализуя диффузионный перенос инертного газа, поток смеси увеличивает перенос пара по сравнению со случаем, когда имеют место только молекулярная и турбулентная диффузия. Система диффузионных уравнений и граничные условия для рассматриваемого случая должны, следовательно, учитывать наличие поперечного потока активного компонента смеси, а также наличие потока Стефана.

Попытка найти строгое аналитическое решение наталкивается на непреодолимые трудности. Вместе с тем для ряда практически важных задач получено хорошее приближение. Так, С. С. Кутателадзе и А. И. Леонтьев [5.12] провели теоретический анализ процесса, в котором применили приближенные методы расчета трения, тепло- и массообмена, основанные на использовании интегральных соотношений импульсов, энергии и диффузии.

Применительно к рассматриваемому явлению тепломассопереноса эффективными являются методы обобщенного анализа, применение которых позволяет даже в наиболее сложных случаях обнаружить и представить в явной форме связи, скрытые в уравнениях. Конкретная форма этой связи, представленная уравнениями подобия, устанавливается опытным путем.

Л. Д. Берман, анализируя систему дифференциальных уравнений процесса на базе физических представлений, предложил систему чисел подобия, позволяющую обобщить экспериментальные данные для процессов тепломассоотдачи от парогазовой смеси к поверхности конденсации [5.11]:

В общем случае количественная мера результирующего эффекта одновременно протекающих процессов тепло- и массообмена при конденсации пара из парогазовой смеси может быть выражена в виде условного суммарного коэффициента теплоотдачи, определяемого из равенства

$$\frac{1}{\alpha_{\text{сум}}} = \frac{t_{\text{см}} - t_{\text{ст}}}{q} = \left(r\beta_p \frac{p_p - p_{\text{гр}}}{t_{\text{см}} - t_{\text{гр}}} + \alpha_k \right)^{-1} + R_{\text{гр}} + R_{\text{пл}}, \quad (5.30)$$

где α — коэффициент теплоотдачи; β_p — коэффициент массоотдачи, отнесенный к градиенту парциальных давлений; r — теплота фазового перехода; p — парциальное давление; R — термическое сопротивление; индексы: см — смесь; ст — стенка; п — пар; гр — на границе раздела фаз; к — конвективное; пл — пленка конденсата.

Так как при конденсации водяного пара теплота фазового перехода значительно превышает количество теплоты, переданной конвекцией от смеси к поверхности раздела фаз, то α_k можно пренебречь. Кроме того, можно пренебречь также термическим сопротивлением $R_{\text{гр}}$, так как добавление в пар инертного газа существенно понижает роль сопротивления на границе раздела фаз.

Особого внимания заслуживает оценка термического сопротивления пленки конденсата $R_{\text{пл}}$. Вопрос, очевидно, не возникает, когда разделение фаз происходит с отсосом образующегося конденсата через пористую стенку. Обычно же определение перепада температуры в пленке конденсата требует проведения большого числа трудоемких опытов при конденсации движущегося чистого пара. Однако, как показали визуальные наблюдения авто-ров, из парогазовой смеси с параметрами, какие обычно имеют место на выходе из ТЭ, осуществляется капельная конденсация, в связи с чем парциальное давление пара у поверхности раздела фаз можно определить по температуре стенки. Таким образом, анализ зависимости (5.30) показывает, что с точки зрения инженерной практики для обобщения опытных данных по тепло- и массообмену при конденсации пара в присутствии неконденсирующегося газа в теплообменных аппаратах ЭХГ достаточно знать закономерности изменения коэффициента массоотдачи и соответственно диффузионного числа Нуссельта.

Получение искомой зависимости для коэффициента массоотдачи облегчается, если проводить обобщение экспериментальных данных по рекомендации Л. Д. Бермана в относительной форме, используя в качестве масштабных множителей диффузионное и тепловое числа Нуссельта.

Тогда практически независимо от режима течения можно представить в относительной форме и при условии $c_{\text{рп}}/c_p = R_{\text{п}}/R_{\text{г}} = 1$ с учетом тройной аналогии

$$\frac{Nu}{Nu_0} = \frac{Nu_D}{Nu_{D0}} \epsilon_{\tau_0} = f\left(\frac{\epsilon_{\tau\infty}}{\pi_g}\right), \quad (5.31)$$

где $\pi_g = \Delta p/p$ — безразмерная разность парциальных давлений; Δp — разность парциальных давлений активного компонента; p — давление смеси.

В выражении (5.31) Nu и Nu_D — тепловое и диффузионное числа Нуссельта с учетом поперечного потока массы; Nu_0 и Nu_{D0} — тепловое и диффузионное числа Нуссельта для данных условий при исчезающе малом влиянии поперечного потока — масштабные множители. Масштабные множители отражают влияние особенностей гидродинамической обстановки (формы поверхности и условий ее обтекания), Nu_0 и Nu_{D0} определяются в условиях полной аналогии, что позволяет определить

их по имеющимся в литературе данным для теплообмена при отсутствии массообмена или же при малой его интенсивности. ϵ_{r0} — объемное содержание газа у стенки; $\epsilon_{r\infty}$ — объемное содержание газа в основной массе парогазовой смеси

Соотношения Кутателадзе - Леонтьева и Бермана позволяют значительно сократить число необходимых опытов, решать широкий круг задач с учетом поперечного потока вещества, установить границы аналогии тепло- и массообмена и при принятых допущениях хорошо согласуются между собой.

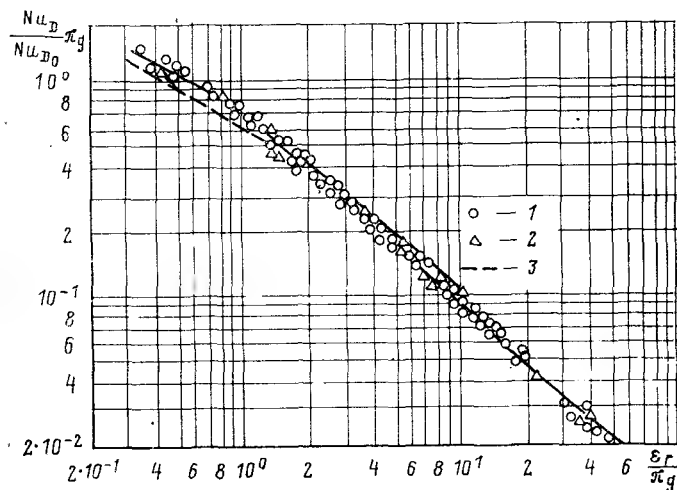


Рис. 5.16. Зависимость комплекса $\frac{Nu_D}{Nu_{D0} \pi_g}$ от ϵ_r / π_g .

1 — данные работы [5.23]; 2 — данные работы [5.24]; 3 — по уравнениям Л. Д. Бермана.

Опытные данные работы [5.14] были получены в основном на паровоздушной смеси, имеющей различные параметры по давлению, температуре, концентрации воздуха при поперечном обтекании одиночного цилиндра ($Re=230-2500$), турбулентном течении внутри трубы и гравитационно-вязкостном режиме течения в гидродинамическом начальном участке круглой горизонтальной трубы.

На рис. 5.16 в качестве примера представлена обобщенная зависимость, полученная при конденсации водя-

ного пара из движущейся паровоздушной смеси при поперечном обтекании одиночной трубки и на вертикальной плоской пластине при турбулентном движении смеси внутри прямоугольного канала. Опытные данные удовлетворительно обобщаются уравнениями, полученными на базе уравнения подобия

$$Nu_D / Nu_{D0} = 0,71 \epsilon_r^{-0,6} \pi_g^{-0,4} \text{ при } 0,1 \leq \epsilon_r / \pi_g \leq 1; \quad (5.32)$$

$$Nu_D / Nu_{D0} = 0,71 \epsilon_r^{-0,9} \pi_g^{-0,1} \text{ при } \epsilon_r / \pi_g > 1. \quad (5.33)$$

Кроме аналитических решений задач тепломассообмена и зависимостей, полученных на основании физических представлений о процессе, можно отметить эффективный метод численного решения системы уравнений пограничного слоя, предложенный С. В. Патанкером и Д. Б. Сполдингом [5.13].

Метод Патанкера — Сполдинга позволяет решать пространственные задачи совместного тепломассообмена конечно-разностным методом с использованием ломаных профилей; независимой переменной поперек слоя при этом служит безразмерная функция тока.

Перейдем теперь к рассмотрению задачи массообмена в конденсаторах ЭХГ.

Почти все опытные данные по конденсации пара в присутствии неконденсирующегося газа получены на паровоздушной смеси или смеси с другими тяжелыми газами, и применение рекомендованной обобщенной зависимости для случая конденсации из пароводородной смеси без соответствующей экспериментальной проверки является некорректным, так как сведения о влиянии рода газа на интенсивность рассматриваемого процесса весьма разноречивы. Реальные скорости пароводородной смеси в конденсаторах ЭХГ ($Re < 400$) значительно отличаются от имевших место в опытах большинства исследователей ($Re > 1000$). Кроме того, в некоторых ЭХГ применяются малогабаритные теплообменники, процессы в которых проходят при гидродинамически и термически нестабилизированном течении смеси. В литературе практически отсутствуют рекомендации по методике их расчета.

Такого рода теплообменные аппараты для ЭХГ исследованы авторами. Конденсация осуществлялась на продольно обтекаемых трубках с наружным диаметром 3 и длиной 125 мм, расположенных в два ряда по 17 штук,

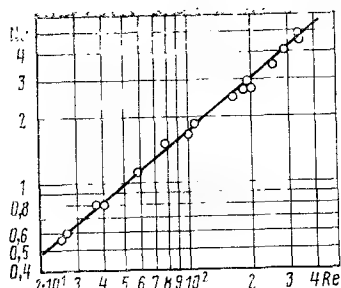


Рис. 5.17. Опытные данные по конвективному теплообмену.

разделенных перегородкой и заключенных в узкий прямоугольный кожух. При конденсации пара из парогазовых смесей с большим объемным содержанием газа ($\epsilon_r > 0,85$), которое, как правило, имеет место в теплообменниках ЭХГ, можно считать справедливой приближенную аналогию между тепло- и массообменом, и для $\epsilon_r/\pi_g > 2,5$ при условии $R_n/R_r = 1$ справедливо соотношение $Nu_D/Nu_{D0} \approx 1$. Для выявления величины $Nu_{D0} = f(Re, Pr_D)$, определяемой по аналогии между отдельно протекающими процессами тепло- и массообмена, были проведены опыты по конвективному теплообмену на воздухе. Опытные данные, представленные на рис. 5.17, в диапазоне чисел Рейнольдса $Re = 25 \div 350$ обобщены уравнением подобия

$$Nu_0 = 0,048 Re^{0,8} Pr_D^{0,33}. \quad (5.34)$$

По аналогии с уравнением (5.34) для диффузионного числа Нуссельта запишем

$$Nu_{D0} = 0,048 Re^{0,8} Pr_D^{0,33}. \quad (5.35)$$

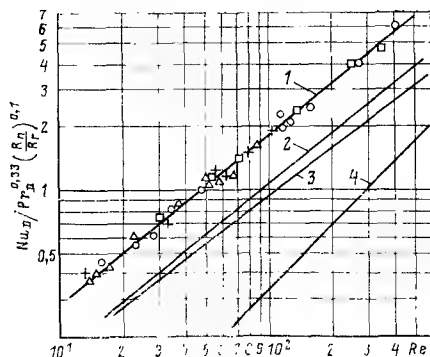


Рис. 5.18. Обобщенная зависимость $Nu_D = f(Re, Pr_D, R_n/R_r)$.

1 — данные авторов; 2 — данные работы [5.15]; 3 — данные работы [5.16]; 4 — данные работы [5.17]; ○ — воздух; □ — аргон; △ — водород; + — гелий.

С целью определения возможности применения зависимости (5.35) в расчетах конденсации паров воды из смесей с легкими и тяжелыми газами были проведены четыре серии опытов (воздух, аргон, водород и гелий). Опытные данные с разбросом $\pm 15\%$ удовлетворительно аппроксимируются зависимостью (рис. 5.18)

$$Nu_D = 0,048 Re^{0,8} Pr_D^{0,33} \left(\frac{R_n}{R_r} \right)^{0,1}. \quad (5.36)$$

Здесь же для сравнения представлены данные работ [5.16, 5.17], полученные при конденсации пара из влажного воздуха в прямоугольных каналах в переходной области чисел Рейнольдса $Re > 1000$. (Можно заметить, что применение рекомендованных в этих работах расчетных зависимостей приводит к значительному увеличению необходимой теплообменной поверхности.)

Авторами был испытан малогабаритный конденсатор с поперечным обтеканием шахматного пучка трубок. Трубный пучок был изготовлен из 73 трубок наружным диаметром 4 и длиной 104 мм. Опытные данные удовлетворительно обобщаются зависимостью

$$Nu_D^* = 0,2 Re^{0,6} Pr_D^{0,33} \left(\frac{R_n}{R_r} \right)^{0,1}. \quad (5.37)$$

Полученная зависимость может быть рекомендована для расчета теплообменных аппаратов аналогичной конструкции. Порядок расчета поверхностного аппарата для конденсации пара из парогазовой смеси может быть следующим.

Обычно в постановке технической задачи известны исходные данные: давление и температура влажного водорода на входе в аппарат, равновесная концентрация электролита, рабочий ток ТЭ, расход охлаждающей жидкости и ее начальная температура. Априори задается конфигурация поверхности теплообмена, выбираемая в зависимости от назначения аппарата. При этом для трубчатых аппаратов задаются диаметром трубок, размером сечений каналов и т. д. Определяется удельная тепловая нагрузка.

Рассчитывается коэффициент теплоотдачи со стороны хладагента, и определяется температура поверхности конденсации.

По известным формулам для теплообмена определяются Nu_0 и Nu_{D0} для данного значения числа Рейнольдса.

По формулам (5.34), (5.36), (5.37) вычисляются значения Nu_D .

По вычисленным значениям Nu_D находят удельная тепловая нагрузка и требуемая поверхность теплообмена.

Полученные значения сравниваются с заданными.

Расчет ведется методом последовательных приближений.

5.5.2. Аппараты статического типа

Изучение массопереноса в аппаратах статического типа проводилось рядом зарубежных фирм, которые использовали в ЭХГ статическую СУВ.

Статические СУВ подразделяются по месту расположения аппарата, выводящего воду, на системы встроеного типа, когда испарителем служит электрод матричного ТЭ, и вынесенного типа, когда продукт электрохимической реакции транспортируется электролитом в специальный, служащий для отвода воды аппарат — конденсатор-испаритель.

В матричном ТЭ объем электролита сосредоточен в электродах ТЭ и разделяющей их капиллярной матрице и поэтому мал. Для того чтобы значительно изменить концентрацию электролита в таком ТЭ, не требуется большого дополнительного объема. Таким образом, небольшие изменения объема электролита в результате разбаланса приводят к заметным изменениям его концентрации, что сказывается на изменении характеристик внешнего (в парогазовой среде) массообмена и позволяет применить к матричному ТЭ со встроеной системой удаления воды принцип саморегулирования. Дополнительный, или буферный, объем, сосредоточенный для этого случая в самом ТЭ, должен быть выбран таким образом, чтобы в области изменения рабочих параметров не наблюдалось нарушения границы раздела фаз (соединения H_2 и O_2) и вытеснения из ТЭ электролита. Вопросы баланса теплоты и масс в ЭХГ такого типа тесно связаны.

В СУВ с вынесенным конденсатором-испарителем циркулирующий электролит дает возможность при разбалансе компенсировать объем электролита, например путем возврата в электролитный контур части воды, образовавшейся в ТЭ.

Важнейшие вопросы, которые определяют принципы расчета аппарата вынесенного типа, следующие: меха-

низм переноса в электролите в условиях полупроницаемости; туманообразование в зазоре; рабочий зазор аппарата; выбор материала разделителя фаз (пикель, асбест, гидрофобный материал и т. д.); выбор рабочего газа и давления в зазоре.

Соотношение Стефана применимо и к жидкостным растворам, причем справедливо как для раствора электролита в пористой структуре, так и для жидкого раствора в свободном состоянии, на поверхности которого происходит испарение или конденсация. Этот вывод справедлив при следующих допущениях:

при изменении концентрации раствора общий объем жидкости равен сумме объемов компонентов;

температура раствора одинакова по объему;

коэффициент диффузии не зависит от концентрации.

Таким образом, массоперенос в полупроницаемой мембране, пропитанной щелочью, следует рассчитывать с учетом следующих уравнений:

$$j_1 = \frac{\gamma_1 D}{\mu C_2} \frac{dC_2}{dx}. \quad (5.38)$$

В интегральной форме при конденсации пара на поверхности мембраны:

$$j_1 = \frac{\gamma_1 D}{\mu \delta} \ln \frac{C_{23}}{C_{20}}. \quad (5.39)$$

При испарении с поверхности мембраны

$$j_1 = \frac{\gamma_1 D}{\mu \delta} \ln \frac{C_{20}}{C_{23}}. \quad (5.40)$$

В уравнениях (5.38)–(5.40) j_1 — плотность потока воды в электролите; $\gamma_1 \approx 10^3$ кг/м³ — плотность воды; μ — коэффициент ослабления диффузии пористой структурой мембраны; C_2 — концентрация щелочи; C_{20} — концентрация щелочи на поверхности раздела фаз, г/см³; C_{23} — концентрация щелочи на поверхности мембраны, обращенной к электролиту; D — молекулярный коэффициент диффузии; δ — толщина мембраны, м.

Если при изменении концентрации раствора общий объем жидкости равен сумме объемов компонентов, то коэффициенты диффузии компонентов, составляющих раствор, равны, т. е. $D_1 = D_2 = D$.

Учет стефановского течения в жидкостях позволяет существенно сблизить имеющие место расхождения между теорией и экспериментом, что подтверждено, в частности, экспериментальными исследованиями.

В процессе диффузии водяного пара из горячей пропитанной раствором электролита матрицы к холодной поверхности сквозь слой неподвижного газа возможно туманообразование, возникающее в том случае, когда давление водяных паров в зазоре больше давления насыщения, определяемого температурным полем в зазоре.

В совместно протекающих процессах тепло- и массообмена некоторая часть теплового потока тратится на нагревание или охлаждение движущегося пара, поэтому профиль температур в среде

с неподвижным газом в общем случае нелинеен, а пересыщение зависит от ряда параметров парогазовой смеси [5.18].

Для рассматриваемого случая интеграл уравнения энергии можно записать в виде

$$T = T_n - \left(\frac{T_n - T_k}{1 - e^{g\delta}} \right) (1 - e^{gx}), \quad (5.41)$$

где $g = j_1 c_p / \lambda \approx \text{const}$.

В общем случае распределение парциальных давлений также нелинейно.

С учетом потока Стефана

$$j_1 = \frac{p_{cm} D}{R_n T \bar{P} r} \frac{dP_2}{dx}, \quad (5.42)$$

где температура T — функция координат.

Интеграл уравнения (5.42) при граничных условиях $x=0$, $p_1 = p_{2n}$; $x=\delta$, $p_2 = p_{2k}$

$$j_1 = \frac{p_{cm} D}{R_n \int_0^\delta T dx} \ln \frac{p_{2k}}{p_{2n}}. \quad (5.43)$$

Распределение парциальных давлений водяного пара в общем виде можно получить, проинтегрировав (5.42), используя (5.43) и то, что $p_{cm} = p_1 + p_2$,

$$p_1 = p_{cm} - p_{2n} \exp \left[\frac{\int_0^x T dx}{\int_0^\delta T dx} \ln \frac{p_{2k}}{p_{2n}} \right]. \quad (5.44)$$

При этом из (5.44)

$$\int_0^\delta T dx = \delta \left(T_n - \frac{T_n - T_k}{1 - e^{g\delta}} \right) - \frac{T_n - T_k}{g}.$$

Таким образом, пересыщение зависит от комплекса параметров; расчет и сравнение с экспериментами [5.22] приведены на рис. 5.19

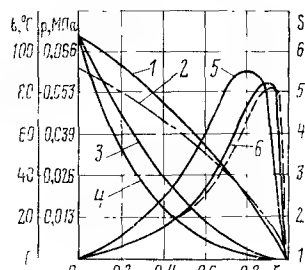


Рис. 5.19. Зависимость параметров от безразмерной координаты зазора $\xi = x/\delta$. 1 — парциальное давление пара, найденное из выражения (5.44); 2 — температура, рассчитанная по (5.41); 3 — давление насыщенных паров, определенное по температуре кривой 2; 4 — давление насыщенных паров, найденное из условия линейности распределения температур; 5 — пересыщение, достигаемое по уравнениям работы [5.22]; 6 — по уравнениям (5.44) и (5.41); Сплошные линии — воздушный зазор 3—12 мм; пунктир — воздушный зазор 60 мм.

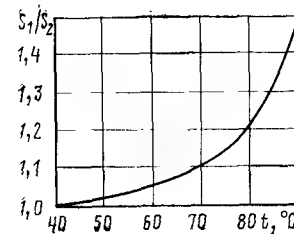


Рис. 5.20. Зависимость отношения пересыщений от температуры испарителя при температуре конденсатора 5°C для водяного пара и воздуха, $\xi=0,5$, $\delta=12$ мм.

S_1 — пересыщение, определяемое уравнениями из [5.22]; S_2 — пересыщение по уравнениям из [5.18].

и 5.20. Учет пересыщения является необходимым условием правильного расчета аппарата, особенно для условий невесомости.

Процессы тепломассопереноса в аппаратах вынесенного типа с плоской геометрией зазора описываются девятью уравнениями, которые включают в себя уравнения теплового баланса и теплоотдачи со стороны циркулирующего электролита и хладагента, теплового баланса в зазоре, уравнение диффузии с учетом потока Стефана в пористой полупроницаемой мембране, массопереноса в газовом зазоре также с учетом потока Стефана и зависимости давления насыщенных паров над водой и раствором электролита.

Расчет этой системы уравнений для каждой конкретной задачи определяет оптимальные геометрические размеры аппарата статической системы, род рабочего газа, зазор и т. д.

Можно отметить следующие общие закономерности как следствие решения системы уравнений.

Эффективность статического способа удаления воды в аппарате вынесенного типа возрастает с уменьшением общего давления в рабочем зазоре.

Применение конденсатора-испарителя в качестве единственного аппарата, обеспечивающего одновременно балансы теплоты и масс в ЭХГ, с точки зрения массогабаритных характеристик — неэффективно. Удельные характеристики системы, отводящей одновременно теплоту и воду из ЭХГ при статическом способе отвода продуктов реакции, улучшаются, если одновременный процесс отвода теплоты и воды проводить в двух отдельных аппаратах — теплообменнике и конденсаторе-испарителе.

5.5.3. Проблема разделения фаз

Применение полупроницаемых поверхностей существенно облегчает задачу разделения жидкой и газовой фаз в конденсаторах, особенно в схемах с последовательной раздачей рабочего газа, когда образующийся конденсат может быть удален через гидрофильный материал типа пористого никеля или асбеста, размеры пор которого могут быть подобраны таким образом, что при определенном перепаде давления через разделитель про-

ходит весь образующийся конденсат без пропикновения газовой фазы.

Длительное применение такого пористого фильтра приводит к падению его проницаемости, причины которого могут быть чрезвычайно разнообразны.

Прежде всего это наличие в конденсате взвешенных частиц. В этом случае течение сквозь пористый разделитель можно рассматривать как задачу классической фильтрации. Известно, что проницаемость одной и той же пористой среды для жидкости отличается от проницаемости для газа, т. е. отношение скоростей фильтрации газа и жидкости не равно отношению их вязкостей. Кроме того, процесс фильтрации жидкости протекает нестабильно: отношение газопроницаемости материала к проницаемости при фильтрации жидкости является величиной переменной. Есть предположения, что указанные явления вызываются увеличением вязкости жидкости в узких капиллярах или кольматацией поровых каналов пузырьками растворенного газа.

Возможной причиной снижения проницаемости называют также адсорбцию молекул на стенках каналов, приводящую к облитерации последних.

Учитывая полярность молекул воды, можно предположить, что существенную роль играет ориентация молекул в канале. Известны работы о действии электрических сил на процесс фильтрации.

Отметим лишь некоторые факторы, обусловленные явлением электрокинетики: наличие двойного электрического слоя на границе раздела жидкости и материала стенок пор при принудительном движении жидкости в порах приводит к появлению потенциала протекания, тормозящего это движение; наличие двойного электрического слоя на поверхности частиц в жидкости меняет механизм фильтрования; наличие остаточного электростатического поля в порах, вызванное неподвижно заряженной обкладкой на их стенках, вызывает эффект роста вязкости жидкости.

Перечисленные факторы являются лишь одной стороной изучаемого явления.

Многочисленное и тщательное изучение авторами состава реакционной воды из водородно-кислородных ЭХГ установило факт исключительно высокой ее чистоты, существенно превышающей чистоту дистиллированной воды и приближающейся по составу к воде, применяемой в полупроводниковой промышленности.

Однако сама вода — объект, в значительной мере малоизучен-

ный. Сегодня имеется достаточно много моделей структур воды [5.19], но ни одна из существующих моделей не может объяснить все многообразие ее свойств. Известно, что структура воды неустойчива, поэтому различные внешние воздействия часто приводят к изменению структуры и, следовательно, физико-химических свойств воды. Зачастую такое состояние метастабильно и после устранения причин, вызвавших его, вода с той или иной скоростью релаксирует к своему прежнему состоянию, что объясняется структурными перестройками на межмолекулярном уровне, и, следовательно, способ получения воды обуславливает особенности ее физико-химических свойств в течение некоторого времени.

Хорошо изучены свойства воды в некоторых случаях метастабильных состояний, например талой, свежесконденсированной, активированной и подвергнутой магнитной обработке.

Так, талая вода отличается от обычной воды своими физическими свойствами: диэлектрическая проницаемость ее возрастает постепенно, достигая табличного значения через 15—20 мин, а вязкость становится равной табличной лишь через 3—6 сут после плавления.

Свежесконденсированная дистиллированная вода обладает повышенной плотностью и пониженной вязкостью и в течение нескольких суток релаксирует к своему исходному состоянию.

Электрическая проводимость конденсированной воды больше проводимости воды, полученной из льда.

Экспериментальные исследования авторами проницаемости никелевых разделителей как для дистиллированной, так и для реакционной «свежей» и «старой» воды, для воды, насыщенной кислородом и водородом, при различных температурах и перепадах давления показали значительно (в 5—10 раз) меньшее падение проницаемости (рис. 5.21) для «свежей» реакционной воды по сравнению с данными остальных экспериментов. Сказанное может означать, что реакционная вода, отводимая из ЭХГ сразу после ее образования, подвергается фильтрации, находясь в одном из метастабильных состояний, что на сегодня делает невозможным прогнозирование значений ее проницаемости.

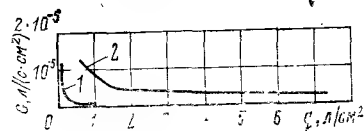


Рис. 5.21. Зависимость проницаемости G пористого никеля от количества профилированной воды q .

1 — дистиллированная вода; 2 — реакционная вода из ЭХГ.

Правильный расчет площади поверхности водоотделителя особенно важен для аппаратов, работающих в условиях невесомости. Наиболее целесообразное решение такой задачи — совмещение поверхностей для конденсации и разделения фаз. Рабочая площадь аппарата принимается из соображений либо конденсации, либо разделения фаз, т. е. большая из них.

В качестве примера на рис. 5.22 приведены образцы конденсаторов космического и земного назначений. В аппарате космического типа между холодильником и пористым разделителем находится полость, заполненная

конденсатором; в конденсаторе, работающем в условиях гравитации, конденсатор и разделитель разнесены.

Конструктивное оформление конденсаторов может быть весьма разнообразным и зависит от назначения, мощности, габаритов и схемного исполнения ЭХГ.

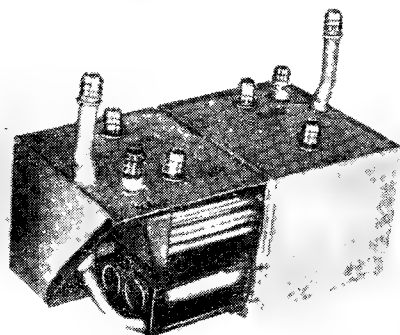
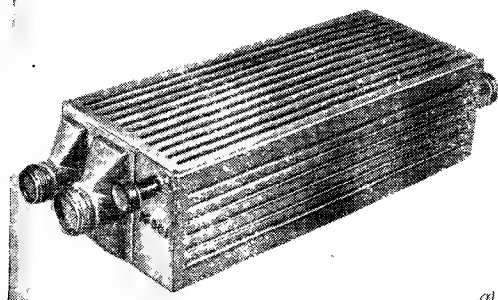


Рис. 5.22. Конденсаторы-разделители ЭХГ.
а — космического назначения; б — работающий в условиях гравитации.

5.6. АГРЕГАТЫ СИСТЕМ ПИТАНИЯ РЕАГЕНТАМИ

В системах питания ЭХГ с принудительной циркуляцией реагентов побуждение потоков газов и электролита по замкнутым контурам и подача воздуха в открытые прямоточные тракты водородно-воздушных ЭХГ осуществляются специальными агрегатами-побудителями. К их числу относятся:

циркуляторы эжекционного или механического типа (вентилляторы), применяемые в замкнутых газовых контурах отвода воды и выноса инертных газов из зоны реакции в общий объем контура;

циркуляционные насосы электролитных контуров; нагнетатели воздуха водородно-воздушных ЭХГ.

Принцип действия, конструкция и рабочие параметры этих агрегатов определяются следующими факторами:

функциональным назначением контуров;

физико-химическими свойствами рабочей среды (реагентов);

параметрами потоков, обеспечивающими выполнение функций данного контура.

К числу параметров потоков, определяющих характеристики агрегатов, относятся следующие величины:

а) контурный объемный расход реагента Q_k , м³/с, или массовый расход Q_{mk} , кг/с;

б) активный объемный расход газа на реакцию в ТЭ Q_p , м³/с, или массовый расход Q_{mp} , кг/с;

в) кратность циркуляции в замкнутых контурах $K = Q_{mk} / Q_{mp}$;

г) сопротивление контура p_{zk} , Па [5.14, с. 27]

$$p_{zk} = p_{zt} + \sum_{i=1}^n p_{zmi}, \quad (5.45)$$

где p_{zt} — сопротивление трения в трубопроводах контура (тракта) от сечения входа до сечения выхода, Па;

p_{zmi} — местные сопротивления n элементов контура, Па;

д) статическое давление и температура в контуре p_k , Па, и t , К;

е) плотность реагента в контуре при заданных условиях состояния: γ_k , кг/м³;

ж) площади начального и конечного сечений контура $S_{н}$ и $S_{к}$, м².

По этим величинам определяются три основных параметра рабочей характеристики газовых агрегатов и работающих в замкнутых контурах гидроагрегатов.

Первый параметр — подача Q , м³/с, в рабочей точке А расходно-напорной характеристики (см. рис 5.23), которая должна соответствовать максимальному контурному расходу

$$Q = Q_{k \max}.$$

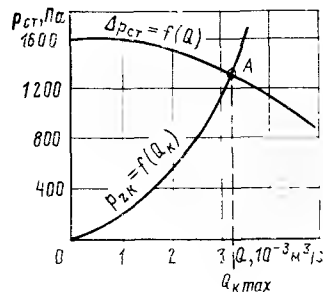


Рис. 5.23. Рабочая точка расходно-напорной характеристики центробежного агрегата.

контуре или открытом газовом тракте, будет

$$\Delta p_{\text{п}} = \Delta p_{\text{ст}} + \gamma_{\text{к}} \frac{v_{\text{к}}^2 - v_{\text{н}}^2}{2}, \quad (5.46)$$

где $v_{\text{н}}$ и $v_{\text{к}}$ — скорости потока на входе и выходе агрегата.

Давление, создаваемое центробежными агрегатами, в некоторых расчетах удобнее выражать через напор в метрах $H = \Delta p_{\text{п}} / \gamma g$, где γ — плотность рабочей среды, кг/м³; g — нормальное ускорение свободного падения.

Третий параметр — потребляемая агрегатом мощность

$$P_{\text{потр}} = Q \Delta p_{\text{п}} / \eta_{\text{п}} \quad (5.47)$$

или, выражая давление через напор,

$$P_{\text{потр}} = Q \gamma g H / \eta_{\text{п}}, \quad (5.48)$$

где $\eta_{\text{п}} = \eta_{\text{г}} \eta_{\text{об}} \eta_{\text{мех}} \eta_{\text{дв}}$ — полный КПД агрегата, равный произведению гидравлического, объемного, механического КПД и КПД двигателя.

Из выражений (5.45) — (5.48) видно, что потребляемая механическими агрегатами мощность (являющаяся частью энергозатрат на собственные нужды ЭХГ) зависит от сопротивления контуров $R_{\text{зк}}$, поэтому схемно-конструктивные решения при разработке контуров должны обеспечивать возможно низкие значения сопротивлений всех его элементов, в том числе сопротивлений проходных сечений газовых и электролитных полостей ТЭ, теплообменных аппаратов, фильтров и т. д. Это требование распространяется и на контуры, в которых потоки реагентов создаются эжекционными циркуляторами, так как их производительность сильно зависит от сопротивления сети и ограничивается относительно малыми перепадами давления, которые может создать эжектор. В связи с этим разработку контуров необходимо вести в комплексе с разработкой агрегатов —

Второй параметр — статическое давление, развиваемое агрегатом, $\Delta p_{\text{ст}}$ в рабочей точке A характеристики, необходимое для преодоления гидравлического сопротивления контура $R_{\text{зк}}$ при максимальном расходе реагента.

$$\Delta p_{\text{ст}} = p_{\text{зк}},$$

когда полное давление, развиваемое агрегатом, работающим в любом замкнутом

побудителей потоков реагентов. Неучет свойств, присущих агрегатам различного типа, при разработке систем в целом может привести к неоправданно высоким затратам энергии на привод агрегатов, существенному усложнению их конструкций или невозможности получения требуемых параметров потоков.

Рабочие параметры проектируемых агрегатов могут быть определены только применительно к энергоустановке с конкретным схемно-конструктивным решением системы питания и мощностью, поэтому для общей ориентировки ниже приводятся опытные данные о производительности и потребляемой агрегатами мощности, отнесенные к 1 кВт мощности ЭУ, а также данные о создаваемом этими агрегатами давлении и об их КПД (см. табл. 5.1). Используя

Таблица 5.1. Спытные данные о производительности и потребляемой агрегатами систем питания мощности, отнесенные к 1 кВт мощности ЭУ

Параметры агрегатов	Вид и назначение агрегатов			
	Циркулятор водородного контура отвода воды	Циркулятор кислородного контура выноса инертных газов	Нагнетатель воздуха водородно-воздушной ЭУ	Электролитный насос контура циркуляции
Подача Q , м ³ /с	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-1}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Потребляемая мощность $P_{\text{потр}}$, Вт	3,1	3,52	6,44	13,2
Создаваемое давление $\Delta p_{\text{ст}}$, Па	$5,9 \cdot 10^2$	$2,45 \cdot 10^3$	$1,47 \cdot 10^3$	—
Напор насоса H^* , м	—	—	—	3
Полный КПД агрегата $\eta_{\text{п}}^*$	0,26	0,24	0,27	0,25

* Для всех агрегатов независимо от мощности энергоустановки.

приведенные данные, можно ориентировочно определить параметры агрегатов для достаточно широкого ряда мощностей ЭУ.

Оценка данных, помещенных в табл. 5.1, позволяет охарактеризовать агрегаты систем питания мощностью до 10 кВт (в единичной батарее ЭХГ) как агрегаты микрорасходного класса. Действительно, машины общего назначения обычно имеют подачу, на 2—3 порядка большую, чем рассматриваемые агрегаты.

Это обстоятельство оказывает существенное влияние на выбор принципа действия и конструкции агрегатов для ЭХГ и вносит ряд особенностей в методику их проектирования и расчета.

Условия применения агрегатов и требования к их конструкции

Через проточную часть агрегатов — побудителей расхода, работающих в газовых контурах водородно-кислородных ЭУ с щелочным электролитом, непрерывно

циркулируют побуждаемые ими потоки газов в состоянии насыщения парами воды и содержащие, кроме того, некоторое количество водного раствора щелочи в капельно-жидком состоянии — до 0,3% (мас.), увлекаемого потоком газа с поверхности электродов.

Таким образом, рабочие органы водородного циркулятора контактируют с пароводородной смесью (ПВС), а рабочие органы кислородного циркулятора — с парокислородной смесью (ПКС). Температура ПВС обычно в пределах 60—90°C, температура ПКС — около 90°C. Количество щелочной примеси как в ПВС, так и в ПКС может увеличиваться в переходных режимах работы ЭУ, например при колебаниях давления в контуре, при операциях подготовки к запуску и т. д. В нерабочем состоянии установки наблюдаются кристаллические отложения щелочи и образование ее карбонатов на деталях, расположенных во внутренних полостях агрегатов. Обе газовые смеси со щелочной примесью агрессивны по отношению к ряду материалов. Это обстоятельство, как и возможность возникновения кристаллических отложений на поверхностях деталей агрегатов, требует подбора коррозионностойких материалов в процессе разработки агрегатов и применения принципиальных схем и конструкций агрегатов, исключающих взаимно перемещающиеся с трением детали. В контурах ЭУ и во внутренних полостях агрегатов-побудителей поддерживается избыточное давление пожаровзрывоопасных водорода и кислорода, что требует надежной герметизации агрегатов.

Электролитные насосы работают в условиях контакта с 40%-ным водным раствором щелочи (KOH), что также требует тщательного подбора коррозионностойких материалов для их изготовления, исключает возможность применения смазки подшипников, контактирующих со щелочью, и применения конструктивных схем электролитных насосов с клапанами из-за возможности кристаллических отложений щелочи на контактных поверхностях седла и клапана.

Следует указать на весьма высокую проницаемость щелочных растворов и ПВС не только по подвижным, но и по неподвижным уплотнениям стыков деталей. Условия применения нагнетателей воздуха водородно-воздушных ЭХГ, действующих в условиях нормального или близкого к нему атмосферного давления, не вызывают

трудностей их разработки. В некоторых случаях требуется применение пылезащитного устройства на входе воздуха в нагнетатель.

Этими условиями определяются следующие требования к конструкции агрегатов ЭХГ:

а) полная внешняя герметичность агрегатов, исключающая утечки реагентов из контуров;

б) внутренняя герметичность конструкции, гарантирующая от проникновения парогазовых смесей и электролита к токоведущим частям приводного двигателя;

в) недопустимость попадания смазочных материалов, применяемых в механизмах агрегатов, в контуры и далее к ТЭ;

г) постоянство кратности циркуляции, создаваемой агрегатами эжекционного типа;

д) возможность регулирования производительности агрегатов механического типа;

е) равномерность скорости потоков и отсутствие пульсаций давления реагентов на выходе агрегатов;

ж) низкий уровень вибраций и шумности;

з) пожаровзрывобезопасность;

и) надежность конструкции и длительность ресурса работы;

к) малые масса и габарит.

Оптимальные типы, функциональные и конструктивные особенности агрегатов

В многочисленном ряду машин и аппаратов, предназначенных для сжатия и перемещения газов и жидкостей (центробежные, осевые, роторные, поршневые, мембранные машины и струйные аппараты — эжекторы), условиям применения в системах питания ЭУ и требованиям, предъявляемым к их агрегатам, в наибольшей степени отвечают:

а) эжекторы в качестве побудителей потоков парогазовых смесей (ПВС и ПКС) в замкнутых газовых контурах;

б) центробежные турболопаточные машины (ЦТЛМ), к разряду которых относятся:

центробежные вентиляторы — в качестве побудителей потоков ПВС и ПКС, когда способ эжектирования не обеспечивает необходимой интенсивности циркуляции из-за высокого сопротивления контура;

нагнетатели воздуха водородно-воздушных ЭХГ; циркуляционные насосы электролитных контуров и других вспомогательных систем ЭХГ.

Рассмотрим некоторые свойства и схемно-конструктивные особенности этих агрегатов.

Эжекционные циркуляторы характеризуются простотой конструкции, отсутствием движущихся частей и электропривода. Это обуславливает их высокую надежность и снижает затраты энергии на собственные пуски ЭХГ. Рабочий процесс эжекционного циркулятора состоит в передаче кинетической энергии активного потока контурному и с учетом потерь в процессе смешения характеризует-

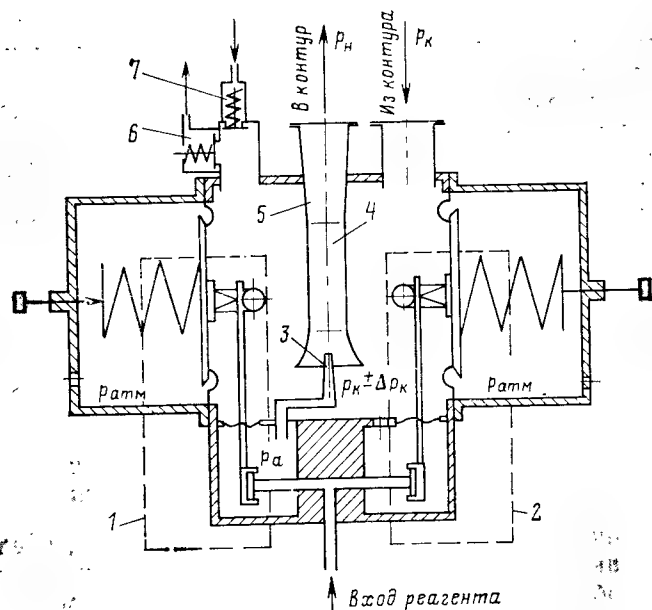


Рис. 5.24. Принципиальная схема эжекционного циркулятора.

1 — главный регулятор давления в контуре и перед активным соплом; 2 — регулятор перепуска газа при падении давления в контуре; 3 — активное сопло эжектора; 4 — смеситель эжектора; 5 — выходной диффузор; 6 — клапан сброса избыточного давления; 7 — клапан аварийного заполнения контура инертным газом.

ся балансом энергий обоих потоков. Приобретенная контурным потоком кинетическая энергия благодаря торможению и расширению этого потока в проточной части эжектора преобразуется в потенциальную энергию статического давления на срезе выходного диффузора и, таким образом, служит причиной побуждения циркуляции парогазовой смеси по контуру. Отсюда следует, что с возрастанием расхода газа на реакцию возрастает интенсивность циркуляции по контуру, при этом кратность циркуляции поддерживается на необходимом уровне [5.20].

Дозирование давления P_a , определяющего подачу через активное сопло требуемого на реакцию количества газа, осуществляется автоматически специальным регулятором по давлению P_k в контуре (над электродами ТЭ) (рис. 5.24).

При изменении нагрузки ЭХГ вследствие изменения расхода газа на реакцию давление в контуре P_k в начале изменяется на $\pm \Delta P_k$. Это отклонение давления от установки воспринимается чувствительным элементом (мембраной) регулятора, который, управляя заслонкой входного сопла, увеличивает или уменьшает давление P_a перед активным соплом до значения, обеспечивающего равновесие расхода газа на реакцию в ТЭ и расхода через активное сопло. В результате обеспечивается подача газа к ТЭ, пропорциональная нагрузке ЭХГ, поддерживается давление в контуре и кратность циркуляции K .

Расходно-напорная характеристика эжекционного циркулятора показана на рис. 5.25.

Конструктивно циркулятор может быть выполнен как сборочная единица, состоящая из эжектора и регулятора давления перед активным соплом, или как комплекс, состоящий из этих двух частей, функционально связанных газопроводом подачи активного газа, дозируемого регулятором.

Расчеты и опытные данные показывают, что при эжектировании ПВС в контуре отвода воды кратность циркуляции $K=10\div 12$ может быть достигнута лишь при критической или близкой к ней скорости истечения эжектирующего газа через активное сопло. Поэтому эжекционные циркуляторы могут применяться на ЭХГ, у которых расход газа при минимальной нагрузке достаточен для получения критической скорости истечения на технологически выполненном сопле. Изготовление сопел с диаметром $d_{min} \leq 0,3 \div 0,2$ мм технологически затруднительно.

Система питания ЭХГ реагентами должна обеспечивать минимальное давление на входе в циркулятор не ниже давления перед активным соплом, необходимым при максимальной нагрузке ЭХГ.

Центробежные вентиляторы, нагнетатели и насосы систем питания ЭУ характеризуются общими для ЦТЛМ свойствами: простотой конструкции, надежностью действия, динамической уравновешенностью и хорошей регулируемостью. Их конструктивные схемы позволяют надежно решать задачу герметизации и подбора коррозионно-стойких материалов для работы в контакте с агрессивной щелочной и парогазовой средой.

Главной особенностью конструкции циркуляционных вентиляторов и электролитных насосов является привод их рабочих органов (рабочих колес) от бесконтактных двигателей с экранированным ротором или через экранированную магнитную муфту, передающую крутящий момент от электродвигателя обычного типа. Оба

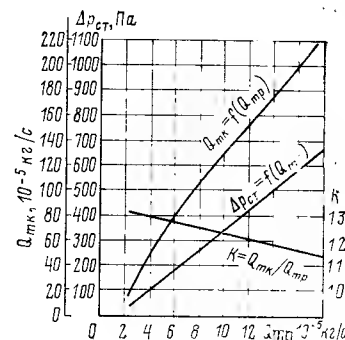


Рис. 5.25. Расходно-напорная характеристика эжекционного циркулятора.

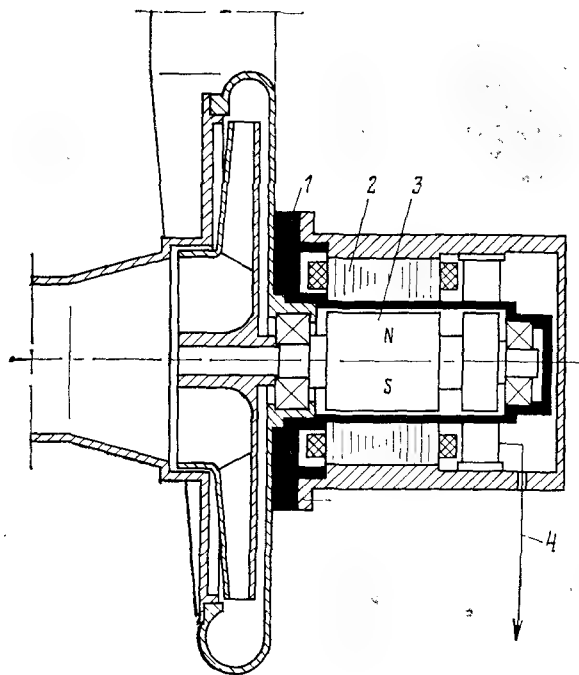


Рис. 5.26. Конструктивная схема водородного вентилятора с приводом от бесконтактного двигателя постоянного тока с экранированным ротором.

1 — герметичный экран ротора; 2 — статор и токоведущие цепи; 3 — ротор; 4 — кабель соединения двигателя с полупроводниковым коммутатором.

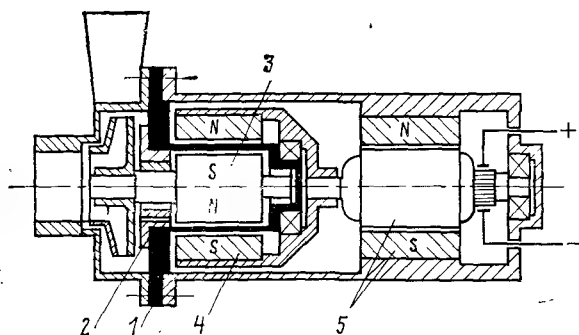


Рис. 5.27. Конструктивная схема электролитного насоса с приводом через магнитную экранированную муфту.

1 — герметичный экран; 2 — передний подшипник роторного вала; 3 — ведомый ротор; 4 — ведущий ротор муфты; 5 — коллекторный двигатель постоянного тока.

11003-25

варианта исключают необходимость применения сальниковых уплотнений, которые не могут обеспечить полной герметизации рабочей полости агрегата по выводу вала двигателя.

Работа сальников во всех случаях характеризуется перегревом, быстрым износом и большими потерями на трение, которые у микрорасходных машин превышают полезную работу в 6—8 раз. На рис. 5.26 показана конструктивная схема водородного вентилятора с подачей $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$. Магнитный ротор этого двигателя расположен в гильзе (экране) с глухим дном, внутренняя полость которой сообщается с рабочей полостью корпуса машины, заполненной влажной агрессивной средой (ПВС). Статор двигателя с обмотками расположен снаружи гильзы, таким образом, его токоведущие части не контактируют с агрессивной средой, а рабочая полость вентилятора герметически отделена от окружающей среды.

Конструктивная схема электролитного насоса с подачей $1,61 \times 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$ с приводом через магнитную муфту показана на рис. 5.27. Выходной ротор муфты здесь также расположен в герметичном экране, сообщаемом с внутренней полостью насоса, заполненной электролитом. Ведущий магнит и коллекторный двигатель расположены снаружи экрана и, таким образом, полностью отделены от агрессивной среды. Вал ротора опирается на подшипники скольжения, выполненные из специально подобранного материала. Их смазка осуществляется рабочей средой. Насос допускает работу на дистилляте воды с температурой 360—373 К. Заметим, что ресурс работы насоса определяется работоспособностью штечного узла двигателя.

На рис. 5.28 показана конструктивная схема электролитного насоса с приводом от бесконтактного экранированного двигателя. Благодаря отсутствию промежуточного элемента для передачи крутящего момента (магнитной муфты) и скользящих контактов у двигателя этого насоса его надежность и рабочий ресурс резко возрастают, а масса и габариты уменьшаются.

Нагнетатели воздуха водородно-воздушных ЭХГ не имеют принципиальных различий с конструкциями ЦТЛМ общего назначения, но отличаются от них малой производительностью. На рис. 5.29 показан двухступенчатый нагнетатель с внешним перепуском воздуха из первой во вторую ступень. При частоте вращения $n=8000 \text{ об/мин}$ и давлении на выходе $\Delta p_{\text{ст}}=3400 \text{ Па}$ его подача $Q=1,55 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$.

В некоторых случаях нагнетатель воздуха целесообразно объединять с поглотителем углекислого газа, содержащегося в атмосфере, в общий блок подготовки воздуха (БПВ).

Регулирование подачи центробежных агрегатов может осуществляться двумя способами:

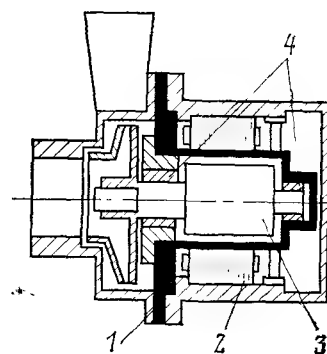


Рис. 5.28. Конструктивная схема электролитного насоса с приводом от бесконтактного двигателя постоянного тока с экранированным ротором.

1 — герметичный экран ротора; 2 — статор; 3 — ротор; 4 — подшипники скольжения роторного вала.

а) дросселированием контура, которое характеризуется непроизводительной затратой энергии на преодоление дополнительно вводимого (дроссельного) сопротивления контура;

б) изменением частоты вращения. Регулируемый расход в этом случае изменяется прямо пропорционально частоте вращения, а потребляемая мощность — пропорционально ее кубу.

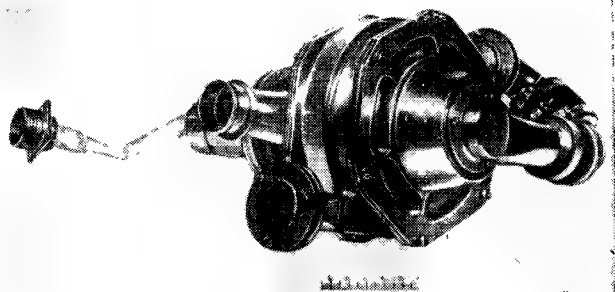


Рис. 5.29. Двухступенчатый нагнетатель воздуха.

В заключение укажем на то, что общей характеристикой центробежных агрегатов ЭХГ, как и всех ЦТЛМ, служит коэффициент быстроходности n_y , от которого зависят основные характеристические коэффициенты рабочего процесса (КПД, коэффициент давления $\bar{p}$, коэффициент расхода $\bar{Q}$) и оптимальные соотношения геометрических размеров рабочих органов. При малых значениях n_y характеристики машин ухудшаются. В общем виде коэффициент быстроходности центробежных агрегатов

$$n_y = n \frac{V\bar{Q}}{H^{3/4}} = n \frac{V\bar{Q}}{(\Delta p_{ст} \gamma g)^{3/4}}.$$

Из этого выражения следует, что при некотором значении частоты вращения n и при заданном давлении $\Delta p_{ст}$ коэффициент быстроходности зависит только от подачи. Поэтому у микрорасходных машин, к числу которых относятся рассматриваемые агрегаты, он значительно ниже, чем у полноразмерных машин общего назначения. Соответственно малы КПД и другие характеристические коэффициенты агрегатов малой подачи. При заданных подаче и давлении удельная быстроходность может быть увеличена повышением частоты вращения. Расчеты и опытные данные показывают, что оптимальная частота вращения центробежных агрегатов ЭХГ

лежит в пределах 4—6 тыс. об/мин у гидравлических (электролитных) насосов, 8—10 тыс. об/мин у нагнетателей воздуха и кислородных вентиляторов низкого давления, 12—15 тыс. об/мин у водородных вентиляторов.

Характеристические коэффициенты, принимаемые при проектировании ЦТЛМ, не поддаются определению расчетным путем и принимаются как опытные. Критерием сравнения прототипа и выбора коэффициентов для расчета новой машины служит, в частности, коэффициент быстроходности n_y , рассматриваемый в практике турболопаточного машиностроения как один из критериев газодинамического подобия ЦТЛМ.

При большом различии n_y образца и проектируемой машины пользоваться характеристическими коэффициентами первого невозможно. Поэтому техническому проектированию агрегатов ЭХГ должно предшествовать многовариантное моделирование их рабочих органов с целью определения необходимых для расчета коэффициентов и оптимизации соотношений геометрических размеров рабочих органов разрабатываемого образца. Полученные значения могут применяться для расчета ряда образцов агрегатов своего класса быстроходности.

5.7. СИСТЕМА УДАЛЕНИЯ НЕРЕАГИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ

Наиболее распространенный способ удаления нереагирующих газовых примесей в существующих ЭХГ — продувка их газовых полостей свежим газом. Принципиально возможны системы, основанные на различных механизмах поглощения примесей, однако подобные системы усложняют ЭХГ и не обладают универсальностью продувки. Поэтому здесь рассматривается только система удаления примесей продувкой.

Важность системы продувки определяется, с одной стороны, необходимостью экономного использования реагентов, а с другой — опасностью аварийной ситуации, наступающей при неконтролируемом накоплении примесей. Существенным требованием, предъявляемым к системе продувки, является обеспечение заданного содержания примесей в каждом из элементов, входящих в состав ЭХГ. Система продувки выбирается с учетом конструкции ЭХГ. В свою очередь необходимость эффективного удаления примесей предъявляет свои требования к устройству ЭХГ. Существуют две основные схемы подачи реагентов в ТЭ ЭХГ — последовательная

и параллельная. Эти схемы существенно отличаются как по механизму накопления примесей в отдельных ТЭ ЭХГ, так и в части требований к системе продувки.

В § 4.4 было указано на относительно быстрый процесс накопления примесей в единичном ТЭ. Работа ТЭ в составе батареи ТЭ ускоряет этот процесс в некоторых ТЭ. В батарее с параллельной газовой схемой из-за разброса гидравлических сопротивлений газовых трактов ТЭ накопление примесей происходит неравномерно.

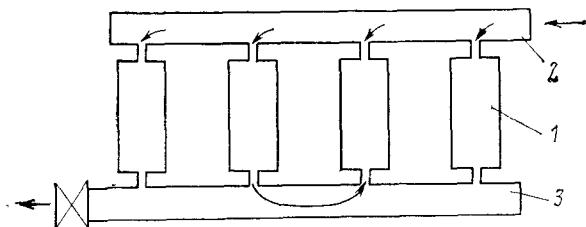


Рис. 5.30. Параллельная подача газа.

1 — газовая камера ТЭ; 2 — входной коллектор; 3 — выходной коллектор.

Разброс сопротивлений ТЭ связан не только с допусками технологии изготовления, но также с появлением пленок и капель электролита и конденсата в газовых каналах, что обусловлено промоканием электродов или конденсацией водяных паров. Не исключено и механическое загрязнение. В связи с этим в батареях с параллельной газовой системой отдельные ТЭ с повышенным гидравлическим сопротивлением питаются газами не только от входного, но частично и с выходного канала (рис. 5.30). Так как газ, подаваемый через выходной канал, уже обогащен примесями при прохождении соседних ТЭ, в таком (или таких) ТЭ ускоряется накопление примесей.

Разброс гидравлических сопротивлений ТЭ влияет, естественно, и на скорость их продувки. Продувка батарей с параллельной газовой системой не гарантирует продувки отдельных ее ТЭ в необходимом количестве, и, более того, капельная жидкость может полностью перекрывать каналы, имеющие, как правило, по условиям компоновки небольшие размеры, при которых действие капиллярных сил сравнимо с перепадом давления на газовых каналах, возникающим при продувке. Постепенное накопление примесей в отдельных ТЭ приводит

сначала к снижению их электрических характеристик, а затем или к прекращению генерации тока в них (при параллельном электрическом соединении ТЭ в батарее), или к отказу ТЭ и батареи в целом типа «переполюсовка» (при последовательном электрическом соединении ТЭ в батарее). Поэтому для эффективного удаления примесей из батарей с параллельной газовой схемой необходимы специальные меры. Некоторое повышение эффективности продувки достигается с помощью контура циркуляции газа. При этом сглаживается неравномерность содержания примесей в ТЭ батареи, вызванная разбросом их сопротивлений. Более эффективно удаление примесей так называемой промывкой, т. е. периодическим снижением давления газа в батарее и сбросом части газа в атмосферу при одновременном отключении подачи газа в нее. Однако применение подобной системы удаления примесей ограничено механическими свойствами электродов и, кроме того, в процессе промывки электрические характеристики нагруженного генератора могут снижаться ниже допустимых. В некоторых конкретных задачах, несмотря на свои недостатки, параллельная газовая система оказывается предпочтительной. Примером может служить воздушная система водородно-воздушного ЭХГ, где параллельная подача воздуха целесообразна энергетически, если учесть затраты энергии на подачу воздуха. Необходимый расход воздуха многократно превышает электрохимический расход кислорода, что несколько упрощает задачу продувки всех ТЭ батарей, но и в этом случае применяют калиброванные дроссели в воздушных каналах ТЭ.

Если распределение примесей по ТЭ в параллельной системе носит случайный характер и концентрация примесей в отдельных ее ТЭ может превышать концентрацию их в продувочном газе батарей, то последовательная газовая схема обеспечивает закономерное распределение концентрации примесей по ТЭ, которая нарастает от входа к выходу газа, но не превышает концентрации примесей в продувочном газе. В последовательной схеме различие гидравлических сопротивлений ТЭ не влияет на скорость их продувки. Все примеси проходят поочередно все ТЭ батареи. Расход на продувку батареи независимо от газовой схемы, так же как и для единичного ТЭ, может быть оценен коэффициентом

продувки K , равным отношению объемного расхода газовой смеси на продувку батареи к объемному расходу чистого газа на реакцию,

$$K = \frac{C_0}{C_{np} - C_0},$$

где C_0 — объемная концентрация примесей в исходном газе; C_{np} — объемная концентрация примесей в продувочном газе.

При известной C_0 и выбранном K в продувочном газе устанавливается концентрация примесей

$$C_{np} = C_0 \frac{K+1}{K}.$$

В приложении к последовательной газовой схеме (рис. 5.31) — это концентрация C_n примесей в послед-

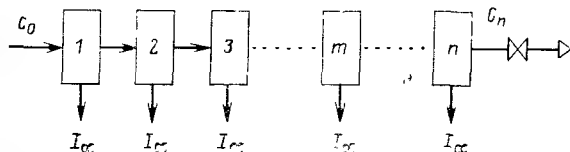


Рис. 5.31. Последовательная подача газа.

нем по ходу газа ТЭ. C_n не зависит от количества последовательно соединенных ТЭ, и при использовании газа с известным содержанием примесей C_0 определяет коэффициент продувки K .

Распределение концентрации примесей в ТЭ последовательной схеме можно оценить по формуле

$$C_m = C_0 \frac{n(K+1)}{n(K+1) - m},$$

где C_m — концентрация примесей в m -м ТЭ.

Таким образом, концентрация примесей в ТЭ последовательной схемы, исключая последний, зависит от его порядкового номера в газовой схеме, и для $n-1$ -го ТЭ эта зависимость максимальная

$$C_{n-1} = C_0 \frac{n(K+1)}{nK+1}.$$

Отношение

$$\frac{C_n}{C_{n-1}} = \frac{nK+1}{nK}$$

показывает, что $n-1$ -й ТЭ последовательной схемы работает на более чистом газе, чем продувочный. Например, при $n=30$ для технического газа ($K \approx 0,005$) $C_n/C_{n-1} \approx 7,7$. Для остальных ТЭ батареи это отношение увеличивается.

Соответственно этому распределению примесей батарея ТЭ с последовательной газовой системой имеет более высокие электрические характеристики при прочих равных условиях (C_0 ; K), чем батарея с параллельной схемой (рис. 5.32).

Различие установившихся концентраций в последовательной и параллельной схемах увеличивается для более чистых газов.

Накопление примесей в последнем по ходу газа ТЭ в последовательной схеме ускоряется по сравнению с единичным ТЭ. Если принять, что примеси, поступающие в батарею, собираются в последнем ТЭ, то скорость накопления в нем должна увеличиться в n раз (если пренебречь накоплением примесей в остальных ТЭ батареи, что допустимо для технических газов).

Сравнительные экспериментальные кривые спада напряжения (рис. 5.33) подтверждают это. Элементы с высоким гидравлическим сопротивлением не могут быть соединенными в последовательную газовую схему, так как при этом возникает большой перепад давления на батарее, сравнимый с перепадом давления между газом и электролитом. Для таких ТЭ применима так называемая каскадная газовая схема, т. е. смешанное параллельно-последовательное соединение ТЭ. Газовые камеры ТЭ в этой схеме объединены в несколько каскадов, соединенных последовательно, а каскады состоят из опреде-

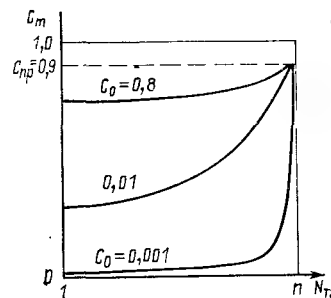


Рис. 5.32. Распределение примесей в батарее ТЭ.

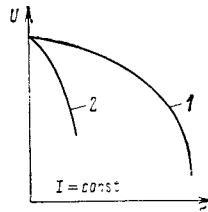


Рис. 5.33. Кривая снижения напряжения ТЭ.

1 — единичный ТЭ; 2 — последний ТЭ в батарее из n последовательно соединенных ТЭ.

ленным количеством элементов. Для таких ТЭ применима так называемая каскадная газовая схема, т. е. смешанное параллельно-последовательное соединение ТЭ. Газовые камеры ТЭ в этой схеме объединены в несколько каскадов, соединенных последовательно, а каскады состоят из опреде-

ленного количества камер, соединенных параллельно. Распределение камер по отдельным каскадам осуществляется таким образом, чтобы перепад давлений на каждом каскаде был одинаковым. В расчете числа каскадов должен учитываться максимально допустимый разброс гидравлических сопротивлений газовых камер ТЭ. Количество газовых камер в ступенях падает в направлении потока газа. Это дает возможность обеспечить достаточно высокие скорости потока газа в отдельных камерах, несмотря на убывание потока газа в последующих каскадах за счет электрохимических реакций. Таким образом, каскадная схема напоминает пирамиду, заостренную для чистых газов. При использовании сильно загрязненных газов все каскады должны содержать приблизительно равное количество камер.

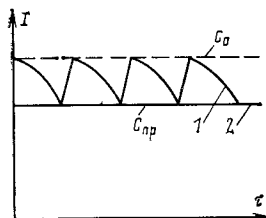


Рис. 5.34. Сравнение периодической и непрерывной продувок.

1 — периодическая продувка; 2 — непрерывная продувка.

Продувка инертных примесей может осуществляться непрерывно или периодически. Выбор режима продувки определяется главным образом чистой исходного газа. Для грязных газов, например воздуха, целесообразна непрерывная продувка. Продувка методом промывки по своей технологии может быть только периодической. В общем случае периодическая продувка эффективнее, так как она осуществляется в короткие промежутки времени и соответственно с высокими скоростями газа, и экономичнее, так как при одинаковом содержании примесей в продувочном газе концентрация примесей в ТЭ при периодической продувке в межпродувочный период выше, чем при непрерывной продувке (рис. 5.34).

Режим продувки может также диктоваться техническими требованиями к ЭХГ, например ограничиваться производительностью системы утилизации продувочных газов установок, не имеющих связи с атмосферой.

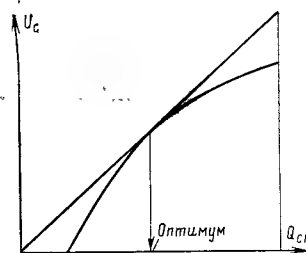
Расчет режима продувки сводится к определению необходимого расхода продувочного газа, обеспечивающего заданный коэффициент продувки или заданную концентрацию примесей в продувочном газе. Для периодической продувки в зависимости от графика нагрузки, чистоты исходного газа и конструкции батареи определяется необходимая частота продувки. Процесс продувки поддается оптимиза-

ции. Расход газа на продувку влияет на КПД по току η_I и на КПД по напряжению η_U .

С увеличением расхода растет напряжение и соответственно η_U , но одновременно падает η_I , так как снижается коэффициент использования реагентов, и наоборот, с уменьшением продувки растет η_I и падает η_U .

Коэффициент полезного действия по току может быть выражен отношением количества электрохимически прореагировавшего газа к количеству чистого газа, поданного в ЭХГ,

$$\eta_I = \frac{I_a}{I_a + Q_{пр}(1 - C_{пр})} = \frac{C_{пр} - C_0}{C_{пр}(1 - C_0)}.$$



Зависимость напряжения ТЭ от концентрации примесей при различных электрических нагрузках определяется экспериментально.

Рис. 5.35. Определение оптимальной продувки.

Коэффициент полезного действия ЭХГ, определяемый формулой (2.7), после подстановки выражений η_U и η_I и учета формулы (2.5) можно выразить в виде

$$\eta_r = \frac{U_c}{E_\phi} \frac{C_{пр} - C_0}{C_{пр}(1 - C_0)}.$$

Оптимальная продувка соответствует $d\eta_r/dC_{пр} = 0$.

Таким образом, может быть определена оптимальная концентрация примесей в продувочном газе (или оптимальный коэффициент продувки), при которых КПД ЭХГ максимален.

В оптимальной точке выполняется условие

$$\left(\frac{\partial U_c}{\partial Q_{cm}} \right)_{I=\text{const}} = \frac{U_c}{Q_{cm}};$$

$U_c = j(Q_{cm})$ определяется экспериментально.

Вышеприведенное условие означает, что касательная к кривой $U_c = j(Q_{cm})$, проходящая через начало координат, касается кривой в оптимальной точке (рис. 5.35).

5.8. ОПТИМИЗАЦИЯ ТОКОВ УТЕЧКИ

Токи утечки определяются схемой построения ЭХГ, в первую очередь компоновкой системы электролитных полостей.

Генераторы с общей для всех ТЭ системой электролита, объединяющей входящие в нее ТЭ, обладают рядом существенных преимуществ по сравнению с системой с разобленным по отдельным ТЭ электролитом — простота эксплуатации, единая система контроля за состоянием электролита, выравнивание давления, темпера-

туры и концентрации электролита в ТЭ ЭХГ при переменных условиях тепломассообмена.

В некоторых вариантах ЭХГ общая электролитная система используется для обеспечения термостатирования и отвода продуктов реакции. Однако при построении ЭХГ с общей системой электролита необходимо учитывать проблему токов утечки по электролитным

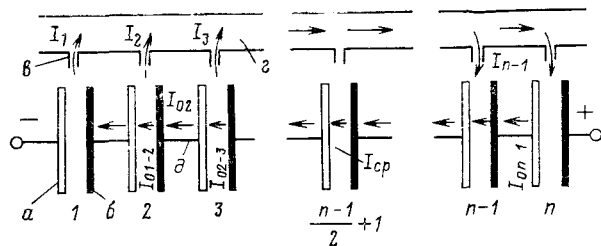


Рис. 5.36. Электролитный контур батарей ТЭ.

а — отрицательный электрод; б — положительный электрод; в — радиальный электролитный канал; г — коллектор; д — шина; $I_{0,i}$ — ток утечки в ТЭ; I_i — ток в шине; I_{cp} — ток утечки в среднем ТЭ.

каналам, сообщаящим электрически последовательно соединенные ТЭ. Возникновение токов утечки связано с рядом отрицательных последствий — снижение КПД ЭХГ, выделение электролизных газов, коррозия материалов электролитной системы, неравномерная нагрузка отдельных ТЭ и неравномерная нагрузка отдельных электродов по их поверхности. Наличие шунтирующих электролитных цепей может также осложнить процессы запуска и хранения ЭХГ.

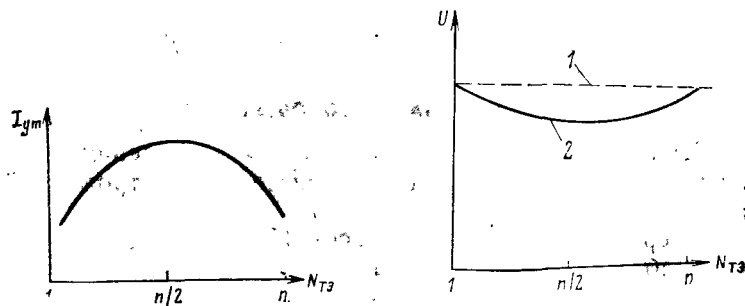


Рис. 5.37. Токи утечек в осевых электролитных каналах батарей ТЭ.

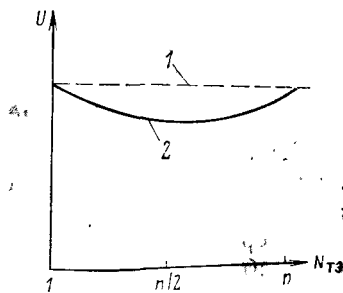
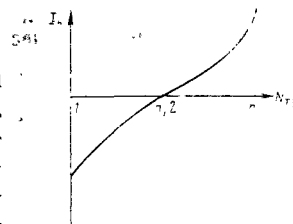


Рис. 5.38. Электродвижущие силы отдельных ТЭ (1) и в составе батареи (2).

Рис. 5.39. Токи утечки в радиальных электролитных каналах батарей ТЭ.



На рис. 5.36 представлена схема токов утечки в батарее, состоящей из ТЭ, последовательно соединенных электрически и параллельно соединенных по электролиту (на схеме показан только один электролитный коллектор). Экспериментально полученная картина распределения токов утечки по ТЭ такой батареи представлена на рис. 5.37. Токи утечки измерены в межэлементной коммутации батареи при отсутствии внешней нагрузки. Соответственно напряжение холостого хода и токи утечки в радиальных электролитных каналах распределяются по схемам на рис. 5.38 и 5.39.

Токи утечки в ТЭ (осевые токи) максимальны в центральных ТЭ батареи, напряжение холостого хода ТЭ в соответствии с этим снижается в направлении к центру батареи, а токи в радиальных электролитных каналах максимальны в крайних ТЭ.

Рассчитаем токи утечки в батарее из n последовательно электрически соединенных ТЭ (см. рис. 5.36), представив ее эквивалентной схемой (рис. 5.40). Допущения при составлении эквивалентной схемы:

- 1) напряжение всех ТЭ одинаково (ТЭ имеют идентичные ВАХ и одинаковые размеры);
- 2) напряжение ТЭ не зависит от тока утечки (этот случай представляет практический интерес);
- 3) электролитные трубки ТЭ одинаковы, а ТЭ равномерно распределены по длине электролитного коллектора.

Обозначения: E_0 — ЭДС ТЭ; r — сопротивление участка коллектора между двумя электролитными трубками ТЭ; R — сопротивление трубки ТЭ.

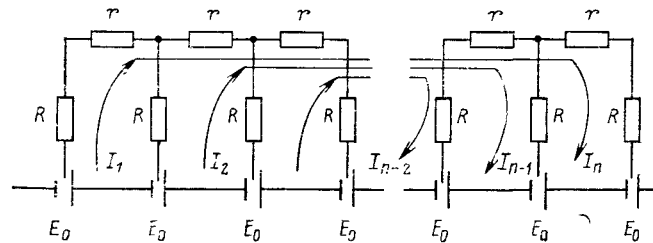


Рис. 5.40. Эквивалентная электрическая схема утечек тока в батарее ТЭ.

Для нахождения токов в радиальных каналах составим систему уравнений для $I_1, \dots, I_n$ на основании законов Кирхгофа.

Для нечетного количества ТЭ в цепи эта система имеет вид

$$I_1 \left(R + \frac{n-1}{2} r \right) + I_2 \left(\frac{n-1}{2} - 1 \right) r + \dots + I_{\frac{n-1}{2}} r = \frac{n-1}{2} E;$$

$$I_1 r + I_2 r + \dots + I_{\frac{n-1}{2}} (R + r) = E.$$

Введя отношение $r/R=t$, получим

$$I_1 \left(1 + \frac{n-1}{2} t \right) + I_2 \left(\frac{n-1}{2} - 1 \right) t + \dots + I_{\frac{n-1}{2}} t = \frac{n-1}{2} \frac{E_0}{R};$$

$$I_1 t + I_2 t + \dots + I_{\frac{n-1}{2}} (1 + t) = \frac{E}{R}.$$

Решая эту систему из $(n-1)/2$ линейных уравнений с неизвестными $I_1, \dots, I_{\frac{n-1}{2}}$, получаем значение для токов утечки в радиальных каналах $I_1 = I_n$; $I_2 = I_{n-1}$ как функцию t , умноженную на отношение E_0/R .

Таким образом, $I_k = \frac{E}{R} f_k(t)$, где k означает номер радиального канала; f_k является явной функцией отношения $r/R=t$ и неявной функцией общего количества элементов в рассматриваемом соединении. Аналогичный результат получается для четного n .

Практические значения имеют токи I_1 — максимальный радиальный ток и I_{cp} — максимальный ток в среднем ТЭ,

$$I_{cp} = I_1 + I_2 + \dots + I_{\frac{n-1}{2}} = \frac{E}{R} \sum_{k=1}^{\frac{n-1}{2}} f_k(t) = \frac{E}{R} \varphi(t),$$

где $\varphi(t)$ — функция отношения $t=r/R$ и n .

Для удобства расчетов $\varphi(t)$ и $f(t)$ для различных n изображаются в виде диаграмм или таблично.

При $r \ll R$ и $n=2N+1$, т. е. $N=(n-1)/2$ (для нечетного n),

$$I_{cp} = \frac{E}{R} \sum_{k=1}^N k = \frac{E}{R} \frac{n^2 - 1}{8}$$

или для любого n получаем зависимость I_{cp} от n в явном виде

$$I_{cp} \approx \frac{E}{R} \frac{n^2}{8}.$$

Величина I_{cp} позволяет определить потери, связанные с утечками тока для наиболее нагруженного утечками элемента.

Радиальные токи, ответвляющиеся в электролитные каналы отдельных ТЭ, распространяются к центру электродов на некоторую

глубину, зависящую от отношения сопротивления электролита между электродами и поляризационного сопротивления электродов. При значительных токах утечки часть поверхности электродов может быть переполюсована.

Для снижения токов утечки и предотвращения отдельных связанных с ними нежелательных процессов может быть использован ряд мероприятий. Одним из них является выполнение генератора из нескольких относительно низковольтных блоков с автономной электролитной системой. Этот метод особенно пригоден в применении к установкам большой мощности, блочное исполнение которых определяется независимо от проблемы утечек тока и связывается с возможностями технологии, необходимостью резервирования и т. д. Уменьшение утечки достигается также изменением геометрии электролитной системы с увеличенным сопротивлением каналов. Каналы целесообразно выполнять из диэлектрических материалов или покрывать ими металлические части, соприкасающиеся с электролитом. Если в электролитном контуре такие участки остаются, то для предотвращения электролиза на них соотношение сопротивления электролитного контура и сопротивления электролита на металлическом участке должно быть таким, чтобы падение напряжения на нем не достигало напряжения разложения воды. Предложены также различные устройства для разрыва потока электролита с помощью капельниц, газовых пузырей, специально вводимых в электролитные каналы, и т. д.

Генераторы с контуром принудительной циркуляции электролита, осуществляемой электроприводным насосом, поддаются оптимизации. Размеры электролитных каналов определяют их омическое и гидравлическое сопротивление и соответственно потери энергии, связанные с утечками тока и работой насоса. Минимуму суммы этих потерь энергии соответствует оптимальная конструкция электролитного контура.

5.9. СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ И КОНТРОЛЯ ЭХГ

Электрохимический генератор включает в себя систему управления и контроля, степень сложности которой и выполняемые функции зависят от вида ЭХГ, его назначения, генерируемой мощности, структурного построения и условий работы.

Система предназначена для обеспечения оптимальных условий работы ТЭ (стабилизации внешних пара-

метров или изменения их в требуемом направлении), контроля состояния ЭХГ и защиты его при превышении допустимых параметров. Управление и контроль в любой системе неразрывно связаны. Любое целесообразное воздействие на объект невозможно без оценки его состояния, так же как и состояние объекта невозможно оценить без воздействия на него. С этой точки зрения управление и контроль логически связаны и протекают по замкнутому циклу, изображенному на рис. 5.41.

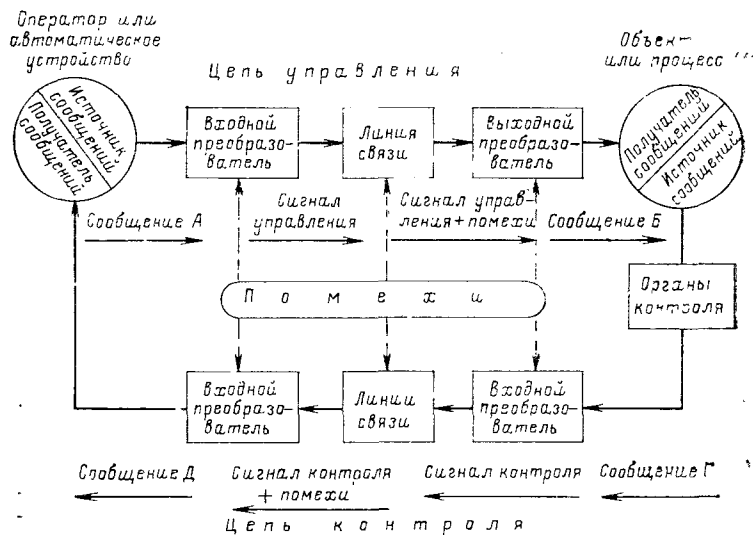


Рис. 5.41. Структурная схема системы управления и контроля.

Воздействие оператора или автоматического устройства (источник сообщения) на объект (получатель сообщения) осуществляется по цепи управления, состоящей из входного и выходного преобразователей и линии связи. Оценка состояния производится оператором или автоматическим устройством по цепи контроля, состоящей из органов контроля (чувствительные элементы, датчики, измерительные приборы), входного и выходного преобразователей и линии связи. Входной и выходной преобразователи предназначены для преобразования сигналов датчиков или воздействий в форму, удобную для управления или контроля. Осуществление

управления и контроля может происходить при непосредственном участии оператора на всех стадиях управления и контроля (системы неавтоматического управления и контроля), при непосредственном участии человека на отдельных стадиях управления и контроля (системы автоматизированного управления и контроля) и практически без непосредственного участия человека на всех стадиях управления и контроля (системы автоматического управления и контроля). Все системы можно классифицировать в зависимости от значения коэффициента K_a , характеризующего степень автоматизации,

$$K_a = \frac{\sum_{i=1}^n \tau_{ai}}{\sum_{i=1}^n \tau_{ai} + \sum_{i=1}^n \tau_{ni}}, \quad (5.49)$$

где τ_{ai} — среднее время, затрачиваемое на выполнение автоматизированных действий; τ_{ni} — среднее время, затрачиваемое оператором на выполнение неавтоматизированных операций.

К неавтоматическим относятся системы с $K_a < 50\%$, к автоматизированным — с $98\% > K_a > 50\%$ и к автоматическим с $K_a > 98\%$. Каждая из этих систем имеет свои преимущества и недостатки, которые учитываются при создании систем управления в зависимости от назначения ЭХГ, его тактико-технических данных. Системы первого вида применяются в установках с малым ресурсом работы и возможностью постоянного контроля со стороны оператора. Второй вид целесообразно применять в установках с длительным ресурсом работы и возможностью периодического подключения оператора на время выполнения наиболее ответственных или плохо поддающихся алгоритмизации операций. Третий вид систем нашел применение в автономных установках, в которых участие оператора в управлении невозможно. Системы автоматизированного управления и контроля обеспечивают выполнение функций, которые не могут быть выполнены человеком в силу его возможностей, делают управление и контроль более надежными и точными (вследствие исключения субъективных ошибок), сокращают время выполнения операций. Однако на современном этапе развития нашли широкое применение и системы автоматизированного контроля и

управления, что определяется прежде всего спецификой ЭХГ и уровнем их отработки.

Как указано выше, управление и контроль неразрывно связаны, хотя по своим функциям они существенно различаются. Целью управления ЭХГ являются:

1. Подготовка к запуску и запуск ЭХГ. Этот вид управления связан с осуществлением совокупностей различных операций, вызывающих определенное, предусмотренное заранее изменение состояния ЭХГ, причем эти изменения повторяются всегда при данных условиях в одной и той же форме. Операции взаимно зависимы и должны протекать в строгом соответствии с алгоритмом работы отдельных узлов. Запуск осуществляется при определенном начальном состоянии ЭХГ и заключается в приведении в рабочее состояние блоков ЭХГ. Алгоритм определяет однозначность выполнения операций запуска и однозначность контроля состояния по выполнению каждой операции.

2. Поддержание постоянного значения регулируемых величин с той или иной заданной точностью при изменении различных возмущающих воздействий;

3. Поиск оптимального состояния (режима работы) ЭХГ и изменение режима в соответствии с найденным оптимальным.

4. Защита ЭХГ от аварий при возникновении нерасчетных режимов работы.

5. Вывод из действия ЭХГ.

Основное назначение системы управления — обеспечение заданной точности стабилизации при наличии внутренних и внешних возмущающих воздействий.

Цели системы контроля следующие:

1. Установление механической и электрической целостности ТЭ и блоков, отсутствие нарушения герметичности.

2. Установление правильности работы ТЭ и системы (проверка функционирования).

3. Установление соответствия параметров системы управления заданным значениям.

4. Оценка исправности системы управления без воспроизведения реальных условий ее работы (режим хранения).

5. Оценка точности работы системы управления

в реальных условиях или на основе воспроизведения реальных условий работы.

6. Определение места и причины неисправности системы в случае ее отказа.

Так как управление ЭХГ осуществляется системой автоматического управления и сам ЭХГ может рассматриваться как элемент системы управления, то при контроле объекта речь идет фактически о контроле системы управления.

По своей структуре системы управления могут быть дискретными и аналоговыми.

В первом случае непрерывному изменению входной величины соответствует (хотя бы в одном звене системы) импульсное изменение выходной величины. В случае аналоговых систем непрерывному изменению входного возмущения соответствует непрерывное изменение выходной функции, при этом закон изменения может быть произвольным в зависимости от уравнения динамики звена.

Электрохимические генераторы небольшой мощности (от долей ватт до нескольких киловатт) имеют относительно небольшое число контролируемых параметров, поэтому для их управления могут быть использованы аналоговые системы. Электрохимические генераторы средней и большой мощности состоят из отдельных автономных батарей ТЭ, каждая из которых имеет собственную систему автоматики. В этом случае число контролируемых параметров возрастает и использование аналоговых систем нецелесообразно вследствие:

- а) трудностей одновременного непрерывного контроля параметров всех элементов, количество которых может достигать нескольких сотен и даже тысяч;

- б) нецелесообразности одновременного воздействия на все батареи ТЭ; при наличии большого числа батарей ТЭ целесообразно контролировать поочередно отдельные части ЭХГ, имеющие полностью автономные системы регулирования.

Дискретные системы контроля и управления в отличие от аналоговых обладают высокими точностью и помехоустойчивостью, реализация их на логических элементах позволяет создать относительно простую аппаратуру контроля и управления высокой надежностью.

Из приведенных выше соображений видно, что для контроля и регулирования параметров ЭХГ большой

мощности наиболее целесообразно применять дискретные системы управления.

По характеру связей между входными и выходными параметрами и возможностью воздействия системы управления могут быть замкнутыми и разомкнутыми. Разомкнутые системы управления могут быть без текущего контроля или с контролем, но без текущего управления. Первые из них на практике ограниченно применяются из-за недостаточно высокой надежности их элементов, вторые же нашли широкое применение.

Анализ изменения параметров ЭХГ, которые необходимо регулировать или контролировать, показывает, что система управления и контроля должна быть построена для части параметров по принципу замкнутой, а для части параметров — разомкнутой, поэтому в системах управления ЭХГ нашли применение комбинированные системы управления.

Из приведенного выше видно, что в ЭХГ целесообразнее всего применять комбинированные дискретные полуавтоматические и автоматические системы управления, что обусловлено сравнительной простотой управляемых процессов и хорошей их изученностью.

Современные потребители электроэнергии автономных ЭУ требуют постоянного напряжения 110, 220 В и более при мощностях десятки и сотни киловатт. Генераторы таких ЭУ состоят из многих последовательных и параллельных ТЭ, объединяемых в батареи ТЭ, каждая из которых оснащается «собственной» системой автоматики. Число батарей ТЭ может достигать нескольких десятков, вследствие чего число контролируемых параметров и исполнительных органов на весь ЭХГ может достигать нескольких сотен и даже тысяч, поэтому системы регулирования строятся по принципу автономности так, чтобы каждая батарея ТЭ имела свою систему управления, которая обеспечивала бы функции данной батареи ТЭ.

Система управления и контроля ЭХГ имеет две самостоятельные задачи:

- а) система управления и контроля ЭХГ в целом;
- б) система управления и контроля батареями ТЭ.

К задачам первой из них относится:

1. Контроль и стабилизация генерируемого напряжения.

2. Контроль и защита от перегрузок по току и внешним коротким замыканиям в нагрузке.

3. Контроль и стабилизация параметров системы питания собственных нужд.

4. Защита ЭХГ от обратных токов.

5. Защита ЭХГ от коротких замыканий отдельных батарей ТЭ на «землю».

6. Контроль сопротивления изоляции ЭХГ.

7. Контроль и стабилизация параметров системы терморегулирования.

8. Контроль и стабилизация параметров системы подачи топлива и окислителя на входе в ЭХГ.

9. Управление и контроль при запуске и выводе из действия ЭХГ.

10. Централизованное управление продувкой.

Функции системы управления батареями ТЭ определяются исходя из требований оптимальных условий работы ТЭ, а именно:

1. Непрерывный подвод рабочих тазов к зонам реакции при определенных давлении и температуре, при этом расход должен изменяться в широких пределах в зависимости от тока нагрузки.

2. Непрерывный отвод продуктов реакции из зоны реакции.

3. Обеспечение определенной температуры в зоне реакции.

4. Обеспечение определенной чистоты газов в зоне реакции.

Исходя из этого требования к системе управления батареями ТЭ можно сформулировать следующим образом:

1. Стабилизация и контроль перепадов давления рабочих газов.

2. Стабилизация и контроль концентрации электролита.

3. Непрерывный отвод теплоты из зоны реакции (обеспечивается системой терморегулирования ЭХГ).

4. Периодическая продувка трактов топлива и окислителя.

5. Контроль натекания рабочих газов в электролит.

6. Контроль и стабилизация напряжения на группах ТЭ.

Далее рассмотрим качественное влияние каждого из

этих факторов на работу ЭХГ и примерное построение узлов системы управления.

По ЭХГ в целом:

1. Снижение напряжения на выходе ЭХГ в принципе для работы самого ЭХГ (при нормальном токе) не является критичным. Этот параметр критичен для потребителей, поэтому в системе управления должна быть предусмотрена сигнализация при снижении напряжения ниже определенных пределов.

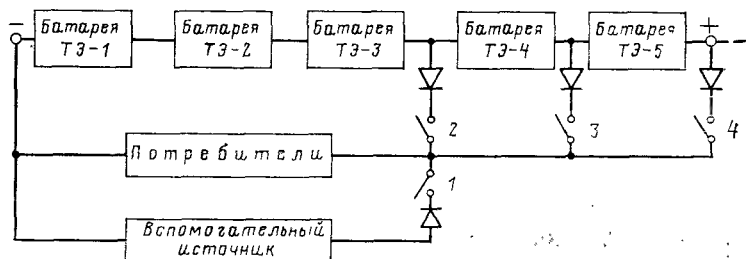


Рис. 5.42. Структурная схема системы питания собственных нужд.

Датчиком в этом случае является собственное напряжение на шинах ЭХГ, которое может быть подано либо на вольтметр с сигнальными уставками, либо на измерительное устройство, которое срабатывает при снижении напряжения. При этом, как правило, для исключения случайных сигналов или кратковременных снижений напряжения вводится временная задержка, которая обратно пропорциональна падению напряжения.

2. Перегрузки по току и короткие замыкания внешней цепи приводят к появлению нерасчетных режимов в самих ТЭ (перегрев и недостаток подводимых газов — рассмотрено ранее). Защита по этим параметрам также имеет несколько уставок, например $1,5I_n$; $2I_n$; $4I_n$. При этом также вводятся обратно пропорциональные задержки по времени. Защита от коротких замыканий должна иметь быстродействие около 30 мс.

3. Система питания собственных нужд для автономных ЭУ должна иметь высокую надежность. В качестве примера можно привести построение системы защиты ЭХГ средней мощности при питании шин собственных нужд напряжением 24 В. Структурная схема такой

системы приведена на рис. 5.42. Вспомогательный источник, например аккумуляторная батарея, нужен для запуска в работу батарей ТЭ, а также для питания системы управления на время аварийного состояния либо в системе питания собственных нужд, либо в ЭХГ. На данной структурной схеме изображены переключающие элементы 1—4, которые по сигналам от устройства контроля подключают к нагрузке вспомогательный источник или резервные блоки питания (батарей ТЭ-4 и ТЭ-5). Диоды требуются для исключения перехода источников в режим потребителей. Неравномерность нагрузки батарей ТЭ, подключенных к этой системе, по сравнению с остальными батареями ТЭ незначительна, так как потребление систем управления составляет максимально 5% мощности основных потребителей.

4. Обратный ток в ЭХГ может возникнуть в случае появления более высокого напряжения на источнике, работающем параллельно. При протекании обратного тока ЭХГ переходит в режим потребителя с выделением электролизных газов. Режим крайне нежелателен с точки зрения взрывоопасности.

Система защиты по сигналу от датчика обратного тока должна отключать ЭХГ от параллельного источника и нагрузки за возможно короткое время.

Датчик должен обладать максимально возможной чувствительностью. Так, современные датчики выдают сигнал при изменении тока с прямого на обратный при $0,2\% I_n$.

5. Короткие замыкания отдельных батарей ТЭ на землю также приводят к крайне нежелательным явлениям в самих ТЭ. В этом режиме также опасно появление дуги, поэтому системы дифференциальной защиты от межблочных замыканий и замыканий на землю имеют высокое быстродействие.

6. Сопротивление изоляции для ЭХГ является показателем общего состояния систем обслуживания и является чрезвычайно важным параметром. Существующие серийные измерители сопротивления изоляции не обеспечивают измерения при подключенной нагрузке. По этой причине в настоящее время разработаны устройства измерения сопротивления изоляции, позволяющие измерить селективно сопротивление изоляции ЭУ или нагрузки без отключения последней. Устройства

имеют несколько дискретных уставок, а также непрерывный цифровой индикатор.

Рассмотрим влияние параметров регулирования систем управления батареями ТЭ на работу ТЭ на примере водородно-кислородного ЭХГ, работающего с перепадом давления в системе газ—электролит.

1. Стабилизация и контроль перепада давления между рабочими газами и электролитом. Низкий перепад (в определенной области) давления приводит к снижению активности электродов за счет уменьшения площади активных поверхностей, где происходит реакция. Режим использования электродов неоптимальный. В случае повышения перепада давления активность электродов возрастает, потом практически стабилизируется, поэтому выбирать слишком высокий перепад давления не рекомендуется, так как это приводит к повышенному проникновению газообразных реагентов в полости электролита и в конечном итоге к механическому повреждению электродов. В качестве стабилизаторов давления служат регуляторы перепада давления, а в качестве контролирующих приборов — сигнализаторы перепада давления (их описания приведены в § 5.4).

2. Концентрация электролита также влияет на выходные параметры ТЭ: низкая концентрация приводит к понижению активности и как следствие снижению выходного напряжения. Высокая концентрация улучшает ВАХ, но ее применение имеет недостатки:

а) снижение ресурса работы ТЭ за счет ускоренного падения каталитической активности;

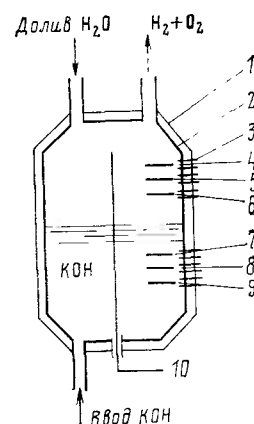
б) в случае применения высококонцентрированных электролитов их эксплуатация затруднена при нормальных температурах, так как электролиты в этом случае переходят в твердое состояние, что усложняет запуск ЭХГ и грозит механическими разрушениями ТЭ.

Регулирование концентрации электролита осуществляется следующим образом: система удаления воды имеет две емкости — для воды и электролита. Компенсатор электролита имеет несколько уровней, соответствующих каждому рабочим, предельным и аварийным уровням. Примерная конструкция приведена на рис. 5.43.

При достижении электролитом верхних контактов компенсатора вода отводится из ЭХГ. При достижении уровня электролита нижних контактов вода долива-

Рис. 5.43. Компенсатор объема электролита.

1 — корпус; 2 — гидрофобный изолятор; 3 — гермоотводы; контакты: 4 — верхний аварийный; 5 — верхний допустимый; 6 — верхний рабочий; 7 — нижний рабочий; 8 — нижний допустимый; 9 — нижний аварийный; 10 — центральный.



в электролитный контур. В компенсаторе имеются рабочие контакты, по которым осуществляется регулирование в нормальном режиме; допустимые (промежуточные), по которым должны быть приняты меры, обеспечивающие восстановление нормального режима водоотвода, а также аварийные, при достижении которых электролитом производится отключение ЭХГ и анализ причин неисправности.

3. Температура. Эксплуатация ЭХГ при низких температурах в зоне реакции также ухудшает выходные ВАХ. С ростом температуры активность возрастает, но повышение температуры также приводит к ускоренному падению каталитической активности и ограничивает применение многих конструкционных материалов.

4. Необходимость периодической продувки трактов ЭХГ связана с накоплением в процессе реакции инертных примесей, снижающих активность. Поэтому все современные ЭХГ имеют системы ручной или автоматической продувки. Ручная продувка осуществляется путем подачи оператором команд управления непосредственно на исполнительные органы. Эти команды подаются периодически или в момент снижения напряжения на соответствующем ТЭ. Индивидуальное управление продувкой батарей ТЭ требует большого количества ключей управления, делает систему громоздкой и требует индивидуальных линий связи от пункта управления к исполнительным органам. Ручная продувка, как правило, является резервной, и ее используют для групповых продувок — один ключ управления на 5—10 батарей ТЭ, что приводит к дополнительному расходу реагентов. В качестве основной применяется автоматическая продувка от специальных устройств, работающих по заранее заданным программам. Программное устройство представляет собой блок, автоматически выра-

батывающий команды на продувку; он может быть индивидуальным на батарею или общим для всех батарей ТЭ. Блок выработки команд, как правило, имеет гибкий алгоритм работы, меняющийся от вводимой в него программы, что позволяет во вполне определенных пределах изменять время продувки по каналам и паузу между продувками.

Время τ продувки ТЭ всего ЭХГ может быть определено по формуле

$$\tau = \sum_{i=1}^n \tau_i, \quad (5.50)$$

где n — число временных каналов каждой из батарей ТЭ; $\tau_i = (\tau_n + \tau_0)$ — время, отводимое на продувку i -го временного канала; τ_n — длительность продувки; τ_0 — длительность паузы между продувками.

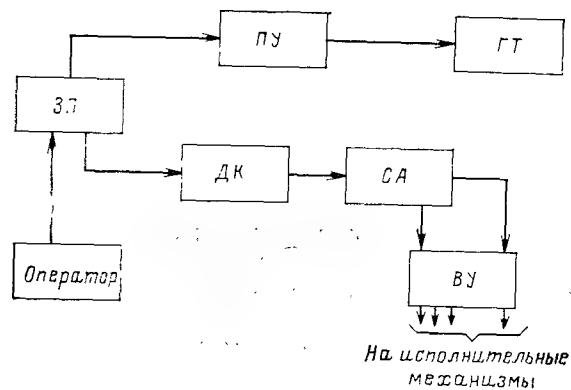


Рис. 5.44. Структурная схема программного устройства.

Как правило, τ_n и τ_0 должны изменяться в пределах от 1 до 30 с, число каналов $n \leq 30$. Подставляя указанные значения в формулу (5.50), получаем $2 < \tau/n < 60$.

Структурная схема типового программного устройства с автоматической продувкой приведена на рис. 5.44, где ГТ — генератор тактов, формирующий импульсы управления программным узлом; ЗП — задатчик программ, обеспечивающий ввод заданной программы продувки; ДК — декодер, осуществляющий обработку заданной программы продувки; СА — схема адресных каналов; ВУ — выходные устройства, обеспечивающие управление исполнительными органами продувки; ПУ — программный узел.

Генератор тактов вырабатывает управляющие импульсы определенной частоты, которые поступают на программное устройство. Программное устройство (рис. 5.44) в общем виде представ-

ляет собой многокаскадный делитель частоты, выполненный на элементах памяти. Посредством управляющих импульсов, поступающих от генератора, в программном устройстве формируется множество импульсных временных интервалов. Ряд временных интервалов посредством декодера образует адресные каналы продувки ТЭ. Длительность продувки по каждому из временных каналов и паузы между ними выбираются оператором посредством задатчика программ, обеспечивающего заданный алгоритм управления. В настоящее время программные устройства, выполненные по приведенной выше структуре, нашли широкое использование в современных системах управления ЭХГ, так как они могут быть выполнены на любое число адресов, иметь любое время опроса и изменять время

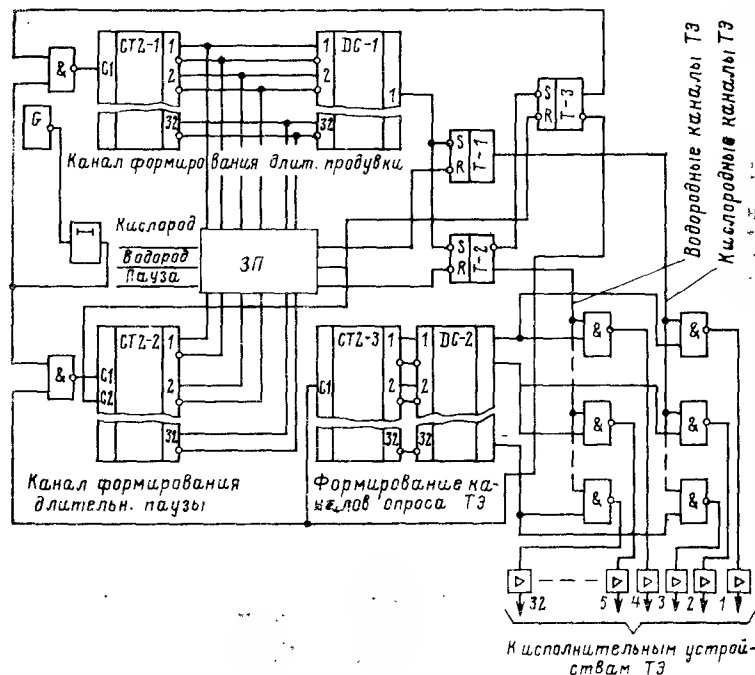


Рис. 5.45. Функциональная схема устройства выработки команд.

продувки и паузу от нескольких секунд до нескольких минут. Подобные программные устройства могут быть выполнены на современной радиоэлектронной микросхементной базе, иметь малые массы и высокую аппаратную надежность. Пример функциональной схемы программного устройства приведен на рис. 5.45. Оно предназначено для выработки команд на автоматическую продувку водородно-кислородных трактов ЭУ, состоящей из 30 автономных батарей ТЭ. Устройство работает по жестким программам, позволяющим изменять время продувки каждого из трактов в широких пределах. Основными узлами программного устройства являются: Г — генератор тактовых импульсов; СТ — счетчик формирования вре-

менных интервалов, длительности продувки и паузы; *DC* — дешифраторы адреса временных каналов опроса и длительности продувки; *T=1*; *T=2* — элементы логического управления работой всего устройства; $\triangleright$ — усилители мощности, формирующие импульсы на управление исполнительными устройствами ТЭ.

Программное устройство работает следующим образом: генератор тактовых импульсов *G* формирует импульсы частотой в несколько килогерц, эти импульсы через элементы задержки и схемы И поступают на счетные входы счетчиков *CT2-1* и *CT2-2*. Логический элемент памяти *T-3* (триггер типа RS) разрешает прохождение этих импульсов в *CT2-1*. Первым тактовым импульсом, поступающим от дешифратора *DC-1*, триггеры памяти *T-1* и *T-2* открывают через свои схемы умножения соответственно «кислородные» и «водородные» тракты продувки. Выбор данного канала и время продувки определяются дешифратором *DC-2* и задатчиком программ *ЗП*. В *ЗП* посредством переключателей можно установить время продувки по кислородному и водородному трактам 3, 6, 9, 14, 18 и 28 с. После обработки заданной программы длительности продувки кислородно-водородного трактов *ЗП* вырабатывает команду на элемент *T-3*, запрещающий прохождение импульсов в *CT2-1*, и открывает схему совпадения на входе *CT2-2*. С движением счетчика *CT2-2* начинается отработка программы на формирование длительности паузы между продувкой. После отработки этой программы *ЗП* выдает команды на передвижение счетчика *CT2-3* на следующий временной канал, запрет прохождения тактовых импульсов в *CT2-2* и открытие входной схемы совпадения счетчика *CT2-1*. Аналогичным образом осуществляются формирование и продувка очередного канала. К недостаткам программных устройств, работающих по жесткой программе, следует отнести:

- фиксированное (заранее определенное) число программ;
- ручной (посредством оператора) переход с одной программы работы на другую;

- неэкономичное использование реагентов на продувку.

Наиболее перспективны системы с адаптивными программными устройствами, имеющими переменный алгоритм управления. В таких устройствах продувка может осуществляться по каждому ТЭ, а время продувки определяется для каждого ТЭ как функция ряда наиболее важных параметров ЭХГ. Такие устройства содержат блоки адаптации, процессор, узлы оперативной и долговременной памяти. Все ТЭ разбиваются на группы, а опрос и продувка того или иного ТЭ в той или иной группе производится по приоритету. Построение адаптивных программных устройств (типа специализированных вычислительных машин) осуществляется на элементах и блоках цифровой вычислительной техники с использованием современной микроэлементной интегральной базы.

5. Для контроля исправности ТЭ важное значение имеет информация о натекании газов в полости электролита, что характеризует сохранение запорных свойств пористых электродов. Экспериментальным путем определяются предельные значения натекания; так, для ЭХГ мощностью 10 кВт они не должны превышать 10 л/ч. В случае превышения заданных значений ЭХГ должен быть исключен из работы, так как повышенное натека-

ние указывает на потерю запорных свойств пористых электродов, что может привести к образованию взрывоопасных смесей в полостях электролита. Измерение столь малых расходов при специфических условиях работы в среде электролита является сложной инженерной задачей. Создан прибор термоанемометрического типа, измеряющий расходы примерно 10 л/ч. Такой прибор имеет несколько пороговых уставок, а также аналоговый выход.

6. Напряжение на ТЭ является интегральным параметром, характеризующим его состояние. В системах управления предусматриваются измерительные приборы, определяющие напряжения на ТЭ. Такие приборы, как правило, имеют две пороговые уставки снижения напряжения, по достижении первой из которых система управления осуществляет операции по восстановлению напряжения, а по достижении второй — исключение батареи ТЭ из электрической силовой цепи, так как снижение напряжения может привести к переполусовке ТЭ и переходу его в режим электролизера. Такой режим недопустим с точки зрения взрывобезопасности.

Рассмотрим вариант построения системы управления ЭХГ, который состоит из нескольких десятков последовательно и параллельно соединенных батарей. Количество батарей ТЭ и последовательных ТЭ в батарее определяется рядом условий (см. § 5.1). Каждая из таких батарей ТЭ оснащается собственной гидропневмоавтоматикой и системой датчиков, позволяющей управлять батареей в нормальном режиме, осуществлять ее запуск, а также останов, полностью исключать при необходимости эту батарею из общей схемы. Каждая батарея ТЭ оснащается системой датчиков, позволяющих оценить ее состояние. Датчиков, характеризующих состояние, в такой батарее ТЭ более двух десятков. Исполнительных органов в каждой батарее ТЭ также около двух десятков. Таким образом, электроустановка мощностью несколько сотен киловатт, состоящая из нескольких десятков последовательно соединенных батарей ТЭ, будет иметь несколько сотен информационных датчиков, а также примерно такое же количество исполнительных органов. Естественно, при таком количестве информации ручное управление (посредством оператора) физически невозможно. При рассмотрении различных вариантов автоматизации наиболее целесообразным оказывается пол-

ностью автоматизированная система управления с возможностью периодического подключения оператора на время запуска, для периодического контроля состояния, а также при возникновении критических ситуаций

Возможны различные варианты построения системы управления при множестве информационных сигналов и исполнительных органов. Непременным требованием является обязательность отображения состояния установки на информационном пульте. В случае нескольких сотен параметров такое отображение или сложно выполнить, или для этого требуется табло больших размеров. Наиболее оптимальным представляется отображение состояния ЭХГ в целом и периодическое подключение на специальное табло (мнемосхему) одной из батарей ТЭ—либо по вызову оператора, либо при возникновении критической ситуации. В этом случае система может быть построена следующим образом:

Каждая батарея ТЭ имеет «собственный» блок автоматики, с помощью которого осуществляется автоматическое управление батареей во всех режимах. В случае появления предельных или аварийных параметров система управления информирует о виде неисправности и ее адресе и выдает сигнал (свет, звук) на пульт оператора. Оператор вручную подключает неисправную батарею ТЭ к мнемосхеме, на которой отображается состояние конкретной батареи (состояние всех ее датчиков и исполнительных органов). По желанию оператор может блокировать автоматику частично или полностью и управлять данной батареей ТЭ вручную. При возникновении необратимых неисправностей оператор может отключить данную батарею ТЭ от схемы ЭУ. В случае, если оператор не успеет отключить аварийную батарею ТЭ, система реагирует на возникновение аварийной ситуации и отключает неисправную батарею ТЭ автоматически.

ГЛАВА ШЕСТАЯ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ГЕНЕРАТОРЫ С ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ

Опыт разработок низкотемпературных ЭХГ системы водород—кислород (воздух) показывает, что не меньшие трудности, чем при создании активных электродов, возникают при разработке систем, обеспечивающих нор-

мальные режимы работы и эксплуатации. Основные трудности, как правило, связаны с системой отвода продукта электрохимической реакции—воды из жидкого электролита, так как в этом случае единственно возможным методом, обеспечивающим длительную работоспособность, является испарение воды из электролита. В этом смысле серьезный интерес представляют ЭХГ на основе ТЭ с ионообменными мембранами (ИОМ), позволяющие создавать устройства с простыми вспомогательными системами. Это обусловлено несмешиваемостью продукта электрохимической реакции—воды с полимерным электролитом и как следствие этого возможностью отвода воды из ТЭ без перевода в паровую фазу со всеми вытекающими отсюда последствиями (см. гл. 5). Эти преимущества позволили уже в самом начале разработок создать первую систему, продемонстрировавшую преимущества ЭХГ в условиях космического полета в программе «Джемини» (США). Настоящая глава посвящена рассмотрению свойств полимерного электролита, особенностей протекания электродных процессов и методов их исследования, а также здесь приведены примеры исполнения ТЭ и ЭХГ различного назначения.

Исследованиям ТЭ с ИОМ посвящены работы Нидраха (Niedrach) и Грабба (Grubb) [6.1, 6.2], а также главы Маже (Mager), в книге под редакцией Бергера [6.3] и гл. 14 в книге Лебовски и Кейруса [6.4], представляющие в основном работы в этом направлении фирмы «Дженерал электрик компани» (США).

Эти работы носят, как правило, описательный характер и не позволяют достаточно грамотно подойти к проектированию ЭХГ с ИОМ различного назначения. В отечественной литературе практически полностью отсутствуют материалы, посвященные разработкам ЭХГ с ИОМ.

Настоящая глава должна по возможности ликвидировать это положение и содействовать более широкому развитию проблемы.

6.1. ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ТЭ И ИХ СВОЙСТВА

Ионообменные мембраны являются «твердыми» телами, обладающими свойством обменивать некоторые ионы, содержащиеся в них, на другие ионы, присутствующие в среде, в которую помещен материал.

Ионообменные свойства были давно открыты в природных соединениях типа алюмосиликатов, называемых

Открытие синтетических полимерных ионообменных смол (полиэлектролитов), обладающих свойствами противостоять действию кислот и оснований, а также окислителей и восстановителей позволило существенно расширить области их применения.

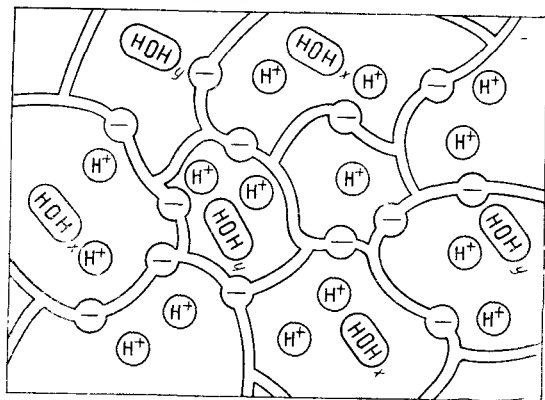


Рис. 6.1. Модель матрицы катионита в контакте с водой. H^+ — гидратированный протон (противоион); «—» — гидратированный фиксированный анион.

Эти вещества состоят из жесткой высокомолекулярной матрицы, включающей фиксированные ионы одного знака, пропитанный водой или раствором, и содержат подвижные противоположные. На рис. 6.1 представлена модель матрицы с фиксированными анионами и подвижными катионами — катионит, находящийся в контакте с водой.

Синтетические ионообменные материалы — это типичные гели. Их каркас, так называемая матрица, состоит из неправильной высокополимерной пространственной сетки, на которой закреплены группы, несущие заряд. — фиксированные ионы.

В качестве фиксированных ионов наиболее часто служат следующие: у катионитов SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} , AsO_2^- ; у анионитов NH_3^+ , NH_2^+ , N^+ , S^+ .

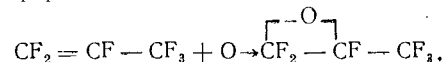
В ТЭ в качестве электролита нашли применение в основном гомогенные ионитовые мембраны на основе сульфокатионитов, обладающие комплексом необходимых свойств: высокой электрической проводимостью при удовлетворительной прочности, хорошей химической стойкостью в окислительных и восстановительных реакциях, низкой газонепроницаемостью и т. д.

Удовлетворительными физико-химическими и механическими свойствами обладают ИОМ типов МРФ-26 и МРФ-4МБ [65]. Они представляют собой пленки из сульфированных сополимеров, полу-

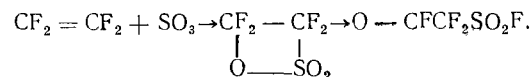
В последние годы в ТЭ нашли применения новые перфторированные сульфокатионитовые мембраны типа МФ-4СК [6.6], представляющие собой перфторуглеродные линейные сополимеры, в составе которых молекулы группы сульфоновой кислоты связаны с полимером ковалентными связями.

Аналогичная ИОМ разработана и выпускается в США фирмой «Дюпон» под торговым названием «Нафийон». Синтез этой мембраны в общем виде состоит из следующих стадий:

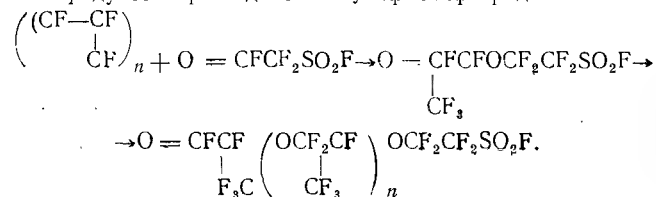
1. Из гексафторпропилена под действием окислителей получают эпоксигексафторпропилен:



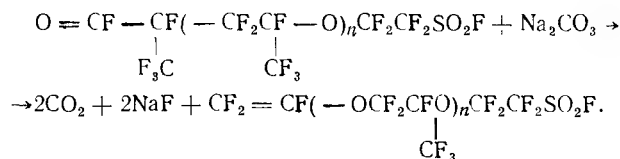
2. Тетрафторэтилен с SO_3 образует циклический сульфон, который перегруппировывается в линейную форму:



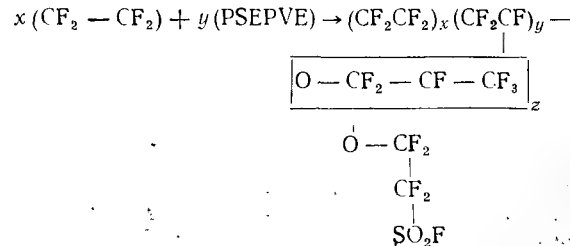
3. Сульфон реагирует с эпосигексафторпропиленом с образованием продуктов присоединения сульфонилфторида:



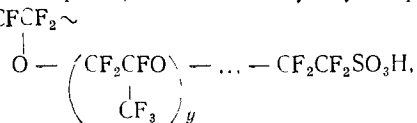
4. Полученный продукт реагирует с содой, образуя перфторвиниловый эфир сульфвинилфторида (так называемый PSEPVE)



5. PSEPVE полимеризуется с тетрафторэтиленом, образуя смо-
лу XR



6. Смола XR омыляется щелочью, а затем переводится в кислотную форму, образуя «Нафлон», имеющий следующую структуру:



где $x=5\div 12$, а $y=1\div 3$.

Так как солевая и кислотная формы XR-смолы не плавятся, то изделия готовят из расплава смолы, а затем их омыливают и обрабатывают кислотой.

Мембраны «Нафлон» выпускают различной конфигурации, в частности в виде листов толщиной 0,09–0,25 мм.

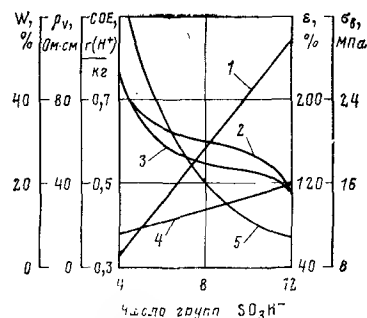


Рис. 6.2. Зависимость обменной емкости COE (1), относительного удлинения при разрыве ϵ (2), разрушающего напряжения при растяжении σ_b (3), влагопоглощения W (4) и удельного объемного электрического сопротивления мембран ρ_v (5) от содержания сульфокатионитовых групп [6, 6].

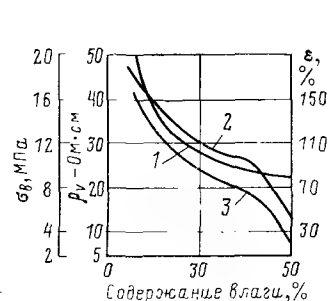


Рис. 6.3. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления ρ_v (1), разрушающего напряжения при растяжении σ_b (2) и относительного удлинения ϵ (3) от содержания влаги [6.6].

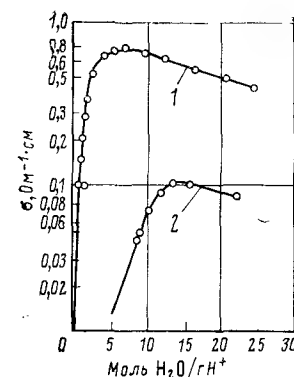
Ниже приведены свойства мембраны марки XR [6.8]:

Плотность при 25,8°C, кг м ³	1946
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	18,3
Относительное удлинение при разрыве %	143
Модуль упругости при растяжении, МПа	246,1
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	0,15
Водопоглощение, %	18
Температура эксплуатации, °C:	
максимальная	249
минимальная	минус 190

Указанная ИОМ стойка к действию кислот и оснований при повышенных температурах:

	Температура, °C
Гидрокись калия 25–40%-ная	150
Перекись водорода	80
Азотная кислота 70%-ная	100
Фосфорная кислота 50–85%-ная	150

Рис. 6.4. Зависимость удельной электрической проводимости H_2SO_4 (1) и мембраны (2) при 25°C от содержания воды [6.7].



Присутствие гидрофильных функциональных групп и сорбированной воды существенно сказывается на основных свойствах мембраны. Так, с увеличением содержания сульфокислотных групп возрастают статическая обменная емкость (COE), влагопоглощение W и уменьшается удельное объемное электрическое сопротивление ρ_v (рис. 6.2).

Явление влагопоглощения ИОМ объясняется гидратацией фиксированных катионов и противоанions. Набухшая в воде мембрана фактически представляет собой «твердый» электролит, к которому применимы многие закономерности, типичные для жидких электролитов, в частности снижение электростатического взаимодействия ионов и рост их подвижности с уменьшением концентрации раствора электролита. Поэтому увеличение содержания влаги в мембране при одном и том же значении обменной емкости несколько снижает ρ_v (рис. 6.3).

Характер зависимости проводимости ИОМ от содержания сорбированной воды аналогичен соответствующим закономерностям в растворах электролитов, в то время как абсолютные значения проводимости существенно отличаются [6.7] (рис. 6.4).

Вода внутри ИОМ находится под действием упругих сил макромолекулярной сетки, так как последняя растягивается при набухании. Таким образом, вода находится под давлением набухания ИОМ. Это как раз и является тем давлением, которое ограничивает дальнейшее проникновение воды в ИОМ. Давление набухания может достигать единиц и десятков мегапаскалей в зависимости от типа ИОМ, что приводит к уменьшению прочности образцов.

Важнейшей характеристикой ИОМ является их стойкость к действию окислителей. Химическую стойкость ИОМ МФ-4СК оценивали по действию наиболее активного окислителя [6.6]: 10%-ной перекиси водорода с добавлением $1,85 \cdot 10^{-5}$ кг на 1 л Fe^{2+} при 90°C. Основные характеристики ИОМ после выдержки в указанной среде практически не изменяются, в то время как у привитых ИОМ на перфторированной основе (МРФ-4МБ) сопротивление увеличивается вдвое уже через 0,5 ч выдержки.

При разработке и исследованиях ТЭ с ИОМ важным вопросом является изучение особенностей протекания на них электрохимических процессов, т. е. насколько используемый квазитвердый электролит соответствует растворам неорганических кислот. В [6.9] представлены исследования системы ионит — растворитель методом ядерного магнитного резонанса. Показано, что внутри ИОМ вода находится в двух формах: внутренней (обра-

зующей гидратный комплекс с обменным ионом) и внешней.

Отличительной особенностью набухшего ионита по сравнению с раствором электролита является то, что в нем пространство между гидратированными сферами «заполнено» гидрофобной матрицей. Полное эффективное число гидратации h (для сульфокатионитовой смолы КУ-2 $h=2,7$) характеризует число молекул, гидратирующих фиксированную группу и противоион.

Изучение спектра протонного магнитного резонанса внутренней воды показало, что ионообменник можно сравнить с концентрированным раствором электролита с учетом, конечно, особенностей, вносимых матрицей. Наибольшее несоответствие между ионитом и раствором наблюдается для ионов H^+ и F^- и объясняется высокой способностью этих ионов образовывать ионные пары с фиксированными группами.

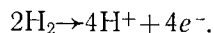
В заключение параграфа можно отметить, что созданные к настоящему времени катионообменные мембраны в основном обладают комплексом необходимых свойств, делающих их пригодными к длительной работе в ТЭ.

6.2. ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ С ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ

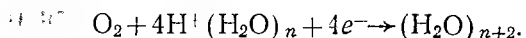
В настоящем параграфе будет рассмотрен принцип действия не только ТЭ, но и других электрохимических устройств с использованием ИОМ, либо представляющих самостоятельный интерес, либо используемых при исследованиях ТЭ.

6.2.1. Топливный элемент системы водород — кислород

Схема ТЭ системы водород — кислород представлена на рис. 6.5. К катионообменной мембране 2 с двух сторон присоединены пористые анод 1 и катод 3 с каталитическим покрытием, находящимся в контакте с ИОМ. На аноде водород ионизируется по реакции



Гидратированные протоны под действием градиента концентрации и электрического поля мигрируют сквозь ИОМ к катоду, где происходит катодная реакция



Электроны поступают к катоду через нагрузку 4. В стационарном режиме гидратирующая протон вода $(H_2O)_n$ под действием градиента концентрации возвращается к аноду; две молекулы воды, образовавшиеся в результате электрохимической реакции, отводятся из зоны реакции. Вместо чистого кислорода в ТЭ можно использовать кислород воздуха; в этом случае из зоны реакции необходимо удалять кроме образовавшейся воды также и азот, концентрация которого повышена по сравнению с концентрацией его в окружающем воздухе.

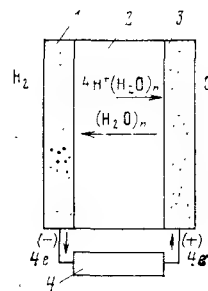


Рис. 6.5. Схема работы водородно-кислородного ТЭ с катионообменной мембраной.

6.2.2. Водородный насос

Если к электродам подать разность потенциалов от внешнего источника тока, то можно осуществить перекачку водорода из анодной полости в катодную с повышением давления водорода, т. е. по существу электрохимическое устройство будет работать как водородный насос. Схема такого устройства приведена на рис. 6.6. Устройство его и анодные процессы аналогичны ТЭ, а результирующая реакция на катоде

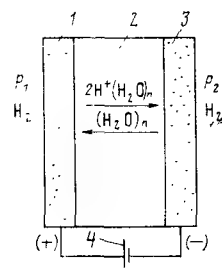
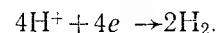


Рис. 6.6. Схема работы водородного насоса.
1 — анод; 2 — катионообменная мембрана; 3 — катод; 4 — источник тока: $p_2 > p_1$.

Теоретически повышение давления водорода, которое можно осуществить в рассматриваемом устройстве, определяется из уравнения

$$U = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_2}{p_1},$$

где $n=2$.

При этом необходимо иметь в виду, что разность потенциалов U , прикладываемая к элементу, не учитывает поляризационных по-

терь на электродах и ИОМ, которые зависят от конкретного исполнения и плотности тока. Во избежание пере-сушки ИОМ водород, поступающий в анодную полость, необходимо увлажнять. Водородный насос можно использовать и для извлечения водорода из смеси водородсодержащих газов, если, конечно, в ней отсутствуют каталитические яды.

6.2.3. Кислородный насос

Повышение давления кислорода можно осуществить в устройстве, аналогичном водородному насосу (рис. 6.7). В этом случае на катоде происходит поглощение кислорода в соответствии с реакцией $\downarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, а на аноде $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4e^- + 4\text{H}^+$, т. е. вода является только переносчиком молекулы кислорода. Хотя фор-

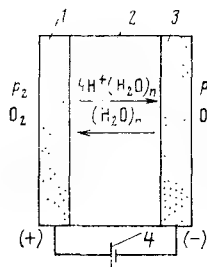


Рис. 6.7. Схема работы кислородного насоса.

1 — анод; 2 — катионообменная мембрана; 3 — катод; 4 — источник тока $P_2 > P_1$.

мально повышение давления в кислородном насосе описывается тем же уравнением, как и для водородного насоса (при $n=4$), однако вследствие больших поляризационных потерь напряжение составляет примерно 1 В. Кислородный насос может быть использован в качестве устройства для извлечения кислорода из воздуха. При использовании кислородного насоса необходимо принимать меры, предотвращающие обезвоживание ионообменных мембран.

6.2.4. Электролиз воды

На рис. 6.8 представлена схема электролизера. В этом случае на аноде происходит реакция $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + 4e^- + \text{O}_2$, а на катоде $4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{H}_2$.

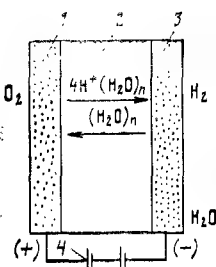


Рис. 6.8. Схема работы электролизера воды.

1 — анод; 2 — катионообменная мембрана; 3 — катод; 4 — источник ЭДС.

Хотя разложение воды происходит на аноде, воду на разложение можно подавать не только к аноду, но и к катоду или на оба электрода одновременно. При подаче воды к катоду вода поступает на разложение сквозь мембрану как за счет градиента концентрации, так и вследствие переноса ее гидратированным протоном. При заполнении обеих полостей водой следует иметь в виду, что наряду с разложением воды будет иметь место ее перекачка из анодной полости в катодную, так как в этом случае отсутствует градиент влажности ИОМ и гидратирующая протон вода не будет возвращаться к аноду.

Электролизеры, использующие ИОМ в качестве электролита, обладают следующими преимуществами по сравнению с традиционными:

- сохранение постоянной концентрации электролита;
- возможность работы при больших абсолютных давлениях;
- возможность работы при больших перепадах давления между водородом и кислородом;
- отсутствие коррозионной активности электролита;
- отсутствие в генерируемых газах примесей электролита.

Представляется целесообразным использование таких электролизеров при необходимости получения небольших количеств газов, хотя имеется сообщение о возможности применения таких систем для получения больших количеств водорода.

6.3. ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЭ С ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ

При протекании тока через ТЭ наблюдается понижение напряжения на нем по сравнению с бесточным потенциалом (см. гл. 2). Это связано как с поляризацией каждого из электродов, так и с падением напряжения в электролите и элементах конструкции. Целью настоящего параграфа является описание методов, позволяющих определить вклад каждой составляющей поляризации в общую поляризацию в зависимости от различных факторов. При этом нами предпочтительно будут рассматриваться такие методы, которые обеспечивают необходимые измерения в реальных конструкциях без введения дополнительных измерительных устройств непосредственно в ТЭ. В отличие от ТЭ с жидким

электролитом введение, например, электрода сравнения представляется достаточно трудным вследствие очень малых толщин ИОМ и, кроме того, интерпретация полученных результатов в некоторой степени становится неопределенной, так как сопротивление ИОМ примерно на порядок больше, чем в электролитах — неорганических кислот.

Суммарная поляризация ТЭ с ИОМ складывается из омической поляризации, а также поляризации водородного и кислородного электродов.

6.3.1. Омическая поляризация

Омическая поляризация в ТЭ с ИОМ складывается из разности потенциалов в электролите, возникающей за пределами двойных слоев, и в элементах конструкции, в том числе и контактом переходе ИОМ — электрод и токосборник электродов при протекании тока. Напряжение омической поляризации зависит в основном не от электрохимических процессов, а от конструктивного оформления и проводимости электролита.

В реальных ТЭ вклад омической поляризации в общую поляризацию при умеренных плотностях тока не очень велик, поэтому измерение ее с точностью 5—10% вполне отвечает необходимым требованиям. Для выбора

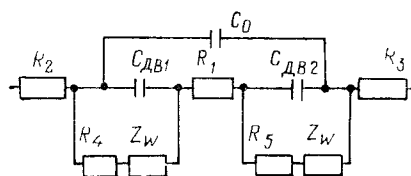


Рис. 6.9. Эквивалентная схема ТЭ [6.10].

метода измерения с необходимой точностью рассмотрим эквивалентную схему ТЭ (рис. 6.9), не учитывающую электрохимических реакций на электродах, где R_1 означает истинное омическое сопротивление электролита. Оно не зависит от частоты в области звуковых частот. Так на-

зывается эффект Фалькенгагена, связанный с релаксацией ионных атмосфер, наблюдается при существенно больших частотах. Последовательно с R_1 включаются емкости $C_{дв1}$ и $C_{дв2}$ двойных слоев электродов. Можно предполагать, что эти емкости также не зависят от частоты. Ток, протекающий через R_1 , переносится через двойные слои главным образом вследствие наличия этой емкости без действительного разряда или образо-

вания ионов, т. е. позволяет производить определенные отсчеты полного сопротивления Z всей схемы, когда приложенный потенциал составляет только несколько милливольт, что заведомо недостаточно для того, чтобы вызвать электролиз воды. Однако одновременно, как правило, вследствие различных причин имеет место незначительный электролиз. Процесс электролиза представлен как «фарадеевская утечка», включенная параллельно с двойными слоями. Эта утечка состоит из чистых сопротивлений R_4 и R_5 , не зависящих от частоты и варбурговского сопротивления Z_w на электродах, которое эквивалентно сопротивлению и емкости, включенным последовательно, причем сопротивление последних — постоянно при любой заданной частоте. Емкость C_0 представляет собой емкость двух электродов, разделенных электролитом, а сопротивления R_2 и R_3 — омические сопротивления электродов, элементов, конструкции и т. д. При исследовании ТЭ в качестве источника синусоидального тока использовался генератор звуковых сигналов ГЗ-33, а сопротивление подсчитывалось по выражению $Z = U/I$, где U — падение напряжения на ТЭ при протекании тока I . Частотная зависимость одного из ТЭ площадью 50 см² при комнатной температуре представлена на рис. 6.10. При этом в полости подавались различные газы: кривая 1 — аргон — аргон и кислород — кислород; кривая 2 — водород — кислород и кривая 3 — водород — водород. Из рисунка видно, что в области частот 2000—6000 Гц сопротивление ТЭ практически не изменяется и не зависит от рода газа в полости; сопротивление двойных слоев мало, а сопротивление параллельной емкости велико, т. е. измеренное сопротивление соответствует омическому сопротивлению ТЭ ($Z = R_{ом}$). При дальнейшем повышении частоты наблюдается уменьшение сопротивления вследствие уменьшения сопротивления емкости C_0 . Параллельно с частотными измерениями было проведено исследование омического сопротивления по зависимости потенциала

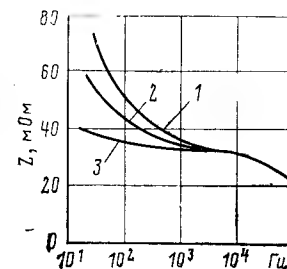


Рис. 6.10. Зависимость полного сопротивления ТЭ от частоты внешнего тока.

от времени при включении постоянного тока [2.1]. Получено достаточно хорошее совпадение с частотным методом при частотах 2000—6000 Гц. Частотный метод использовался в наших исследованиях вследствие достаточно простого аппаратного оформления и возможности измерений при любых газах, находящихся в полостях ТЭ. После определения омического сопротивления ТЭ вычисление омической поляризации $\eta_{ом}$ не представляет трудностей и производится по уравнению

$$\eta_{ом} = R_{ом}I, \quad (6.1)$$

где I — ток, протекающий в ТЭ.

Часто в литературе приводятся характеристики ТЭ без учета омической поляризации, чтобы показать характеристики электродов, для чего к напряжению ТЭ прибавляется поляризация, подсчитанная по выражению (6.1). Как уже было отмечено ранее, омическое сопротивление ТЭ складывается из сопротивлений различных составляющих, причем вклад сопротивления ИОМ, как правило, составляет 30—50% полного омического сопротивления.

6.3.2. Электроды ТЭ

Прежде чем перейти к обсуждению поляризации электродов, рассмотрим особенности изготовления электродов ТЭ и способов их сопряжения с ионообменной мембраной.

Требования в отношении каталитической активности, коррозионной стойкости, электронной проводимости аналогичны требованиям, предъявляемым к электродам для кислых электролитов. Однако имеются и существенные отличия, связанные с локализованной зоной реакции и необходимостью обеспечения не только подвода газа через электрод, но и возможности отвода через ту же структуру продукта реакции — воды.

В ТЭ с ИОМ могут быть использованы разнообразные структуры, так как одна из основных функций электродной структуры в ТЭ с жидким электролитом — удержание электролита в межэлектродном зазоре в этом случае лишена смысла.

Электроды в ТЭ с мембраной должны в основном отвечать следующим требованиям: высокая каталитическая активность; высокая электронная проводимость; высокая газо- и водопроницаемость.

Последнее требование особенно важно для катодов. Электроды могут быть нескольких типов. На рис. 6.11 представлен электрод на сетчатой основе, состоящий из токоотводящей сетки 1 с расположенным между проволоками катализатором 2, который в свою очередь контактирует с ИОМ 3. В этом случае при использовании катоднообменной мембраны в качестве сетки может быть использована платина или золото (либо недорогие металлы с соответствующим покрытием) вследствие коррозионной активности ИОМ. Размер ячейки сетки выбирается из условий минимальных омических потерь в слое катализатора. Методы расчета

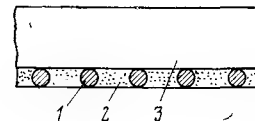


Рис. 6.11. Схема электрода ТЭ.

токосъемников различной конфигурации представлены в [6.11]. Катализатор в этом случае служит также и переносчиком электронов, и его количество должно быть определено из условий не только обеспечения активности электродов, но и сведения к минимуму омических потерь в слое катализатора. Во избежание заливания электродов водой, препятствующей доставке газов в зону реакции, необходимо проводить гидрофобизацию катализатора. Как правило, в качестве гидрофобизатора служит фторопластовая суспензия. Для создания контакта катализатора с ИОМ предпочтительно использование метода термического прессования. Температура и давление при этом процессе зависят от применяемых ИОМ и электродов и могут составлять 100—200°C, 1—10 МПа.

Изготовление единых мембранно-электродных электрохимических групп (блоков) существенным образом упрощает сборку ТЭ и уменьшает массу конструкции, так как отпадает необходимость в создании мощных электродов, обеспечивающих контакт по всей рабочей поверхности мембраны. Проводилось исследование ионизации водорода в системе металл — газ — ИОМ [6.12]. Показана зависимость тока ионизации на платиновом электроде для мембран различных типов от давления электрода (рис. 6.12). Видно, что усилия могут быть весьма значительными. Рассмотренный тип электрода довольно неудобен в изготовлении вследствие его малой механической прочности. Этот недостаток устранен в конструкции, представленной на рис. 6.13 [6.13]. Элек-

Трод состоит из позолоченной сетки 1 с платиновым катализатором 2 и гидрофобной пористой фторопластовой пленкой 4, обеспечивающей не только механическую прочность, но и доступ газа в зону реакции в ИОМ 3. Однако, как уже отмечалось, катализатор в электродах рассмотренных типов выбирается из условия не только

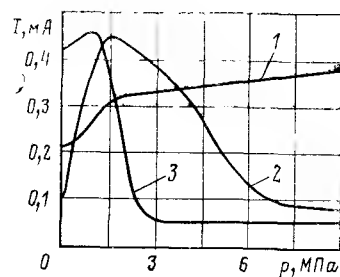


Рис. 6.12. Зависимость полного тока ионизации водорода на платиновом электроде при $\varphi=0,25$ В от давления электрода на ИОМ различного типа [6.23].
1 — МК-40; 2 — ОП № 6; 3 — ИРЕА.

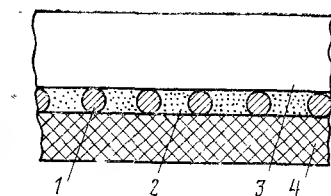


Рис. 6.13. Схема электрода ТЭ с гидрофобной непроводящей подложкой.

необходимой активности, но и обеспечения небольшого омического сопротивления. Количество катализатора в таких электродах составляет от 40 до 220 г/м² для катодов и от 20 до 220 г/м² для менее поляризуемых анодов.

Указанного недостатка лишены электроды, представленные на рис. 6.14. Здесь слой катализатора 2, контактирующего с ИОМ 3, нанесен на пористую подложку 1 из электропроводного материала. В этом случае отвод (подвод) электронов из катализатора происходит по всей плоскости электродов (если, конечно, проводимость подложки высока). Для обеспечения подвода газа и отвода воды подложка должна быть гидрофобизирована.

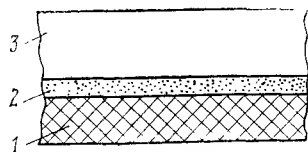


Рис. 6.14. Схема электрода ТЭ с гидрофобной проводящей подложкой.

Приемлемым материалом для изготовления подложки является углерод, имеющий высокую химическую стойкость при удовлетворительной проводимости. Кроме того, в этом случае отпадает необходимость в коррозионноустойчивой сетке, так как то-

косьем осуществляется с тыльной (газовой) стороны подложки, где возможен контакт металла только с дистиллированной водой, образующейся при нормальной работе элемента (без деструкции ИОМ).

В [6.14] представлен один из вариантов изготовления гидрофобизированных угольных электродов для водородно-кислородных ТЭ с ИОМ. Электроды были сформированы в процессе прессования при помощи полиэтилена как связующего. В табл. 6.1 приведены некоторые характеристики этих электродов.

Таблица 6.1. [6.14]

Часть ТЭ	Толщина, мм	Сопротивление, Ом (площадь 2 см ²)	Проницаемость по азоту, см ³ /с	Объем пор $R \geq 150$ нм, %	Объем пор $10 \leq R \leq 30$ нм, %	Объем пор, см ³ /г
Электрод	1,25	0,40	0,04	67	20	2,13
Подложка	1,00	0,28	0,86	69	8	1,55
Каталитический слой	0,25	0,12	—	60	13	4,10

Электроды использовались в элементах с ИОМ МРФ-26, пропитанной раствором 4н. Н₂SO₄. Удаление воды производилось продувкой водорода и кислорода. Так как мы рассматриваем случай использования полностью отмытой от кислоты ИОМ и удаления воды за счет гидрофобизации электродов, то обсуждение характеристик этих ТЭ является нецелесообразным; в то же время приведенные свойства электродов представляют определенный интерес. Использование полиэтилена в качестве связующего углерода возможно только для ТЭ, работающих при сравнительно низких (ниже 50—70°C) температурах. Для более высоких температур необходимо использование фторопластовой связки. Исчерпывающий способ получения порошкообразного гидрофобного материала для подложек электродов описан Будевски и Илиевым (ИРБ).

Важным моментом при разработке электродов является его активация. При использовании подложек удовлетворительные результаты получаются при фильтрации суспензии чистого катализатора или катализатора с гидрофобным связующим через подложку. В связи



Рис. 6.15. Мембранно-электродная граница раздела ($\times 20\,000$) [6.15].

ряд органических комплексов переходных металлов типа фталоционинов Fe, Co, Mn, обладающих полупроводниковыми свойствами, проявляет высокую каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода, в том числе и в кислом электролите, а для электроокисления водорода в том же электролите с успехом используется карбид вольфрама WC. Однако в литературе отсутствуют сведения о применении указанных катализаторов в ТЭ с ИОМ.

Границу раздела ИОМ—электрод можно наблюдать с помощью электронной микроскопии. На рис. 6.15 представлена одна из микрофотографий границы раздела. Однако использование этих снимков дает только качественный результат, который трудно использовать в расчетах. В [6.16] сделана попытка проведения расчетов поляризационных характеристик с учетом генерации тока в некой объемной области вблизи границы раздела электрод—ИОМ. Однако до настоящего времени в этом вопросе еще много неясностей, не позволяющих проводить достоверные расчеты такой системы.

6.3.3. Исследование работы водородного электрода

В ТЭ с ИОМ, так же как и в ТЭ других типов, поляризация водородного электрода в общей сумме поляризаций невелика.

Для определения влияния количества платиновой черни на характеристики анода нами было использовано то обстоятельство, что анодное окисление $\eta_{H_{2an}}$ и

с гидрофобностью применяемых подложек необходимо применять дисперсионную среду суспензии, хорошо смачивающую катализатор. подложку и связующее (спирты, кетоны и т. д.). Такой метод позволяет нанести достаточно равномерно малые количества катализатора (от 1 г/м^2). В качестве катализатора, как правило, используется платиновая чернь, обладающая комплексом необходимых свойств. Исследования показали, что

катодное восстановление водорода $\eta_{H_{2кат}}$ происходят примерно с одинаковой поляризацией [2.1]:

$$\eta_{H_{2an}} = \eta_{H_{2кат}}. \quad (6.2)$$

Поэтому, если в обе камеры ТЭ подать водород по схеме, представленной на рис. 6.6, можно провести исследование процесса окисления и восстановления водорода. Во избежание появления концентрационной поляризации и обезвоживания ИОМ при прокачке водорода обе камеры ТЭ необходимо соединить трубопроводом. В этом случае напряжение, возникающее на ТЭ при протекании тока, можно записать следующим образом:

$$U = \eta_{H_{2an}} + \eta_{H_{2кат}} + \eta_{ом}. \quad (6.3)$$

Учитывая условие (6.2), получаем

$$\eta_{H_{2an}} = \frac{U - \eta_{ом}}{2}, \quad (6.4)$$

где $\eta_{ом}$ определяется по уравнению (6.1). На рис. 6.16 представлена поляризация водородного электрода в зависимости от плотности тока, подсчитанная по выражению (6.4) для разного количества платиновой черни, нанесенной на углеродную подложку. Зависимость поляризации водородного электрода от количества черни для двух плотностей тока представлена на рис. 6.17. Видно, что уже при нанесении 2—3 г/м^2 поляризация водородного электрода мала даже по сравнению с омической поляризацией. Зависимости поляризации водо-

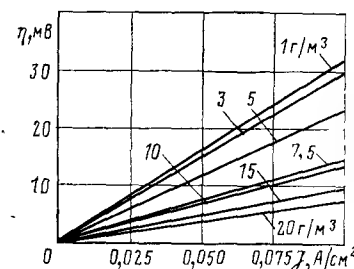


Рис. 6.16. Поляризация водородных электродов в зависимости от плотности тока при различных количествах платиновой катализатора. Температура комнатная. Количество катализаторов указано на кривых.

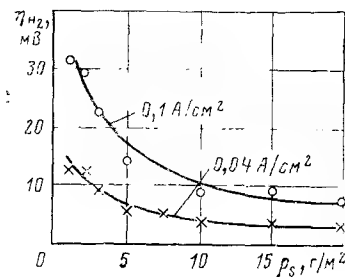


Рис. 6.17. Зависимость поляризации водородного электрода от количества катализатора. Температура комнатная.

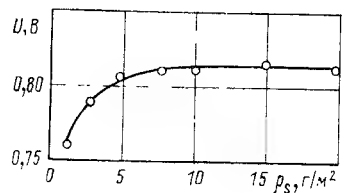


Рис. 6.18. Зависимость напряжения на ТЭ от количества катализатора на аноде. $p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ МПа}$; $I = 40 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$; количество Pt на катоде 20 кг/м^2 ; температура комнатная.

ходящей с большой поляризацией. Но даже и в этом случае количество платиновой черни на водородном электроде более 5 г/см^2 практически не приводит к улучшению характеристик ТЭ. Исследование характеристик ТЭ проводилось, как правило, на экспериментальных ТЭ рабочей площадью 50 см^2 (рис. 6.19). Ионообменная мембрана 1 с припрессованными анодом 2 и катодом 3 расположена между двумя полукорпусами 4, 5. В исследованиях использовались в основ-

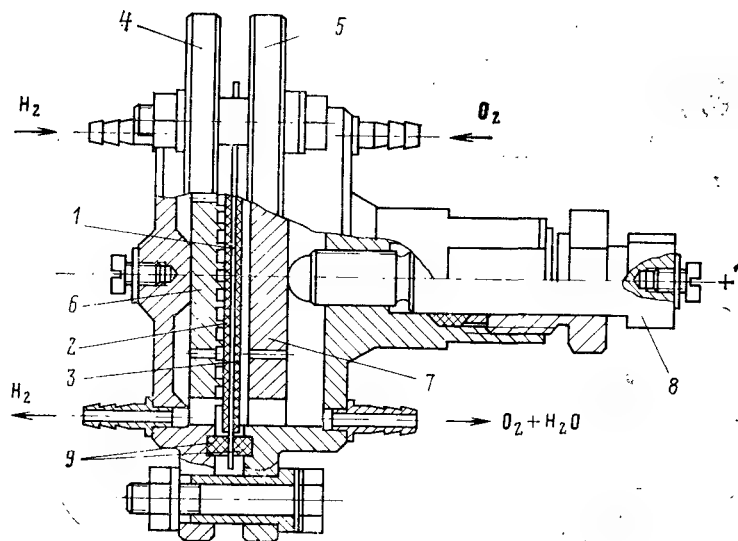


Рис. 6.19. Схема экспериментального ТЭ площадью 50 см^2 .

родного электрода от давления нами обнаружено не было. Однако в водородно-кислородном ТЭ влияние количества катализатора на аноде более существенно (рис. 6.18). Связано это, по-видимому, с неравномерностью нанесения малых количеств катализатора и как следствие этого неравномерной генерацией тока на катоде, проис-

ном ИОМ типа МФ-4СК. Токосъем с электродов осуществляется с газовой стороны при помощи вкладышей с пазами 6, 7, поджатыми к электродам с помощью нажимного винта 8. Поджим осуществляется после герметизации мембраны между резиновыми прокладками 9. Полукорпуса снабжены штуцерами подачи газа и продувки. Слив воды происходит при продувке ТЭ.

6.3.4. Исследование работы кислородного электрода

Здесь не будет рассматриваться механизм протекания реакции восстановления кислорода на электроде, так как этому явлению посвящена обширная литература, из которой можно отметить обзор А. Демьяновича [6.17]. В то же время нет оснований считать, что на кислородном электроде, находящемся в контакте с ИОМ, процесс протекает особым образом. Целью является показать подход к исследованию кислородного электрода в ТЭ с ИОМ и представить некоторые экспериментальные данные.

Кислородные электроды в нашем случае аналогичны водородным и представляют собой пористые углерод-фторопластовые подложки толщиной $0,7\text{—}1 \text{ мм}$, активированные платиновой чернью (чистой или с фторопластовой суспензией); удельная поверхность Pt, определенная по методу БЭТ, составляет примерно $20 \text{ м}^2/\text{г}$. Мембранно-электродный блок образуется в результате термического прессования ИОМ и электродов.

Поляризация кислородного электрода η_{O_2} определяется как разность общей поляризации и поляризаций омической и водородного электрода. Методы определения последних двух поляризаций обсуждались ранее.

В свою очередь поляризацию кислородного электрода представим в виде

$$\eta_{\text{O}_2} = \eta_{\text{п}} + \eta_{\text{диф}}, \quad (6.5)$$

где $\eta_{\text{п}}$ — поляризация перехода; $\eta_{\text{диф}}$ — поляризация диффузии;

$$\eta_{\text{п}} = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln J_0 - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln |J|. \quad (6.6)$$

Обычно уравнение (6.6) записывается в форме так называемого уравнения Тафеля

$$\eta = a + b \lg J. \quad (6.7)$$

Это уравнение справедливо при $\eta_{\text{н}} \gg RT/nF$. Таким образом, если построить поляризацию перехода в координатах $\eta_{\text{н}}$; $\lg J$, можно определить a и b , входящие в уравнение (6.7). Для большей наглядности удобнее представлять тафелевскую зависимость в координатах U , $\lg J$, где

$$U = E_0 - \eta, \quad (6.8)$$

так как характер зависимости при этом не меняется.

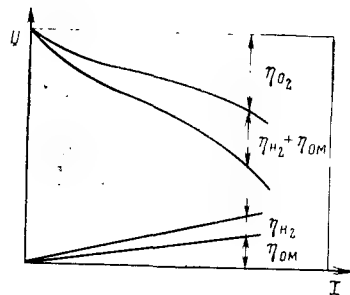


Рис. 6.20. Схема разделения поляризации ТЭ.

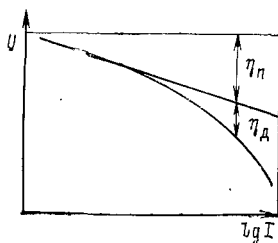


Рис. 6.21. Схема разделения поляризации кислородного электрода.

В области, где характеристика ТЭ отклоняется от линейной, имеет место поляризация диффузии; на катоде ТЭ с ИОМ изменение концентрации электролита в приэлектродной области произойти не может. Метод разделения поляризации ТЭ представлен на рис. 6.20, а на рис. 6.21 — разделение поляризации кислородного электрода. Так как напряжение на рис. 6.21 скорректи-

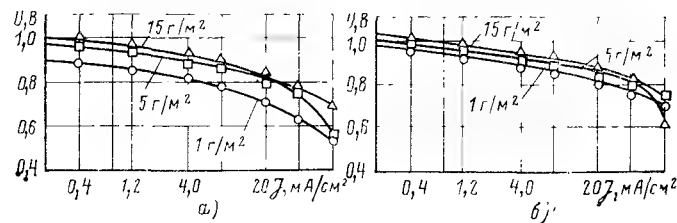


Рис. 6.22. Характеристики кислородных электродов при различном содержании платинового катализатора без добавки гидрофобизатора. Количество катализатора на аноде и катоде одинаковое. Температура комнатная.

а — $p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = 0,12$ МПа; б — $p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = 0,24$ МПа.

ровано на поляризацию водородного электрода и омическую, то оно фактически представлено по отношению к неполяризуемому водородному электроду в том же растворе. Предполагается, что во всей области токов механизм реакции не изменяется. На рис. 6.22 представлены характеристики кислородных электродов при различном количестве катализатора без добавки фторопласта. Для всех кривых dU/dI составляет примерно 60 мВ, что соответствует литературным данным для высокодисперсной платины в 1 н. растворе H_2SO_4 . Вид-

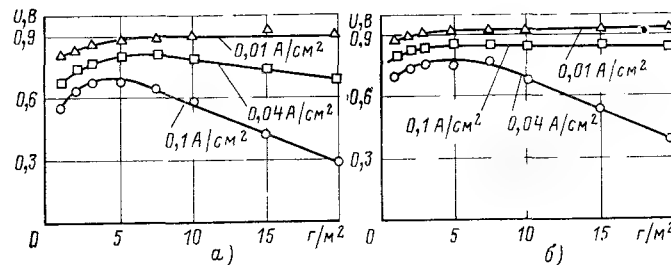


Рис. 6.23. Зависимость напряжения ТЭ (омическая поляризация IR не учитывается) от плотности тока и содержания чистого платинового катализатора. Количество катализатора на аноде и катоде одинаковое. Температура комнатная.

а — $p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = 0,12$ МПа; б — $p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = 0,24$ МПа.

но, что при больших содержаниях платинового катализатора в области больших токов происходит наибольшее отклонение от прямой вследствие затруднений в доставке кислорода. На рис. 6.23 представлены зависимости напряжения от плотности тока и содержания чистой платиновой черни для двух давлений водорода и кислорода. Из этих зависимостей видно, что для обеспечения больших плотностей тока необходимо снижение диффузионной поляризации, которое обеспечивается гидрофобизацией катализатора.

Как уже было отмечено ранее, введение фторопласта в катализатор осуществляется добавкой соответствующего количества фторопластовой суспензии в смесь, фильтруемую сквозь подложку. На рис. 6.24 представлена зависимость напряжения на ТЭ при различных плотностях тока от содержания фторопласта, определенного по соотношению $\rho_{\text{фт}} = G_{\text{фт}}/M_{\text{Рт}}$ при $M_{\text{Рт}} = 3$ г/м². Как и следовало ожидать, для малых количеств катали-

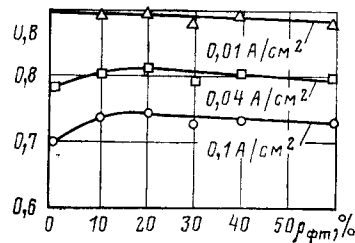


Рис. 6.24. Зависимость напряжения ТЭ (омическая поляризация не учитывается) от плотности тока и содержания фторопласта в платиновом катализаторе (3 г/м² на аноде и катоде).

1 — $100 \cdot 10^{-3}$ А/см²; 2 — $40 \cdot 10^{-3}$ А/см²; 3 — $10 \cdot 10^{-3}$ А/см²

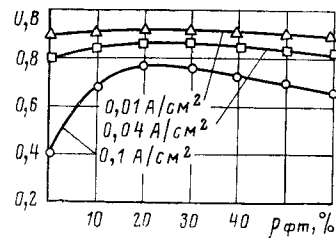


Рис. 6.25. Зависимость напряжения ТЭ (омическая поляризация IR не учитывается) от плотности тока и содержания фторопласта в платиновом катализаторе (анод — 10 г/м²; катод — 20 г/м²). Температура комнатная. Давление водорода и кислорода 0,2 МПа.

1 — $100 \cdot 10^{-3}$ А/см²; 2 — $40 \cdot 10^{-3}$ А/см²; 3 — $10 \cdot 10^{-3}$ А/см²

затора эта зависимость чрезвычайно слабо выражена в отличие от больших (20 г/м²) количеств черни (рис. 6.25). Таким образом, примерно 20% фторопласта в катализаторе являются оптимальными; дальнейшее повышение содержания фторопласта не приводит к сколько-нибудь заметному изменению характеристик ТЭ, однако процесс равномерного нанесения гидрофобизированного катализатора на подложку в этом случае становится более затруднительным. Аналогичная зависимость (рис. 6.26) представлена также и в работе [6.3], правда, без указания содержания количества платиновой черни.

На рис. 6.27 представлены результаты исследования зависимости напряжения ТЭ от количества гидрофобизированного катализатора на катоде при 20%-ном содержании фторопласта. Видно, что повышение количества платиновой черни свыше 10—15 г/м² не приводит к улучшению электрических характеристик.

Из представленных экспериментальных данных видно, что при больших плотностях тока поляризация диффузии вызывает значительное снижение электрических характеристик ТЭ. Введение фторопласта в катализатор снижает эту поляризацию, однако полностью устранить ее таким образом невозможно вследствие того, что генерация тока происходит на чистой платине, как находящейся в контакте с поверхностью ИОМ, так и введенной в ее объем вблизи границы раздела ИОМ —

электрод. Ясно, что в этих случаях доступ кислорода в зону электрохимической реакции ограничен либо пленкой воды, либо слоем ИОМ. Эффективным способом снижения поляризации диффузии в ТЭ с ИОМ является повышение давления кислорода, так как в этом случае требования к поддержанию перепада давления газ—электролит (ТЭ с жидким электролитом) или газ—газ (элементы с матричным электролитом) отсутствуют. Бы-

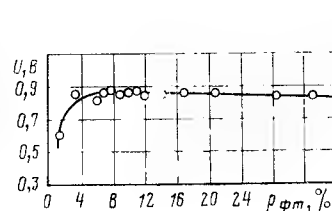


Рис. 6.26. Влияние содержания фторопласта в гидрофобизированных электродах на напряжение при 0,108 А/см² (IR не учитывается) [6.3].

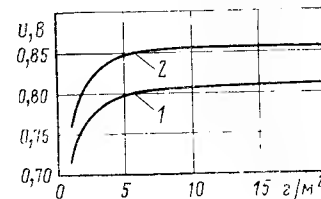


Рис. 6.27. Зависимость напряжения ТЭ (I) от количества гидрофобизированного (20%) платинового катализатора на катоде; 2 — омическая поляризация не учитывается; плотность тока $40 \cdot 10^{-3}$ А/см². Температура комнатная.

ла произведена оценка влияния давления и температуры на диффузионный ток и показано, что каждой температуре процесса соответствует давление, ниже которого диффузионная поляризация становится неоптимальной.

Для определения толщины пленки воды (или любого другого диффузионного сопротивления, приведенного к воде) конкретного элемента (на 1 см² геометрической поверхности) воспользуемся системой уравнений, описывающих протекание процессов на катоде ТЭ [6.18]:

$$\left. \begin{aligned} \eta &= rJ + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \frac{J}{J_0 \left(1 - \frac{A}{C_0 D}\right)}; \\ I &= \int_0^{h_0+3h} S_0 M J(h) \exp \left[-\frac{(h-h_0)^2}{2\sigma^2} \right] dh; \\ M &= \frac{1}{\int_0^{h_0+3h} \exp \left[-\frac{(h-h_0)^2}{2\sigma^2} \right] dh} \end{aligned} \right\} \quad (6.9)$$

где r — омическое сопротивление; j_0 — плотность тока обмена (для видимой поверхности); η — общая поляризация; h_0 — математическое ожидание (средняя по распределению толщины пленки воды); σ^2 — дисперсия (среднеквадратичное отклонение толщины пленки);

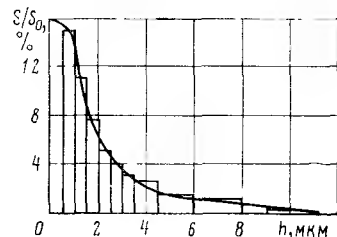


Рис. 6.28. Распределение толщины пленки воды на катоде топливного элемента, подсчитанное по уравнению (6.9) $h_0=0$; $\sigma=2.2$ мкм.

M — нормирующий множитель; A — стехиометрический коэффициент кислорода; C_0 — концентрация кислорода на поверхности воды; D — коэффициент диффузии.

При составлении системы уравнений предполагалось, что закон распределения толщины пленки соответствует кривой Гаусса.

На рис. 6.28 представлена функция распределения толщины пленки воды (расчет проводился на ЭВМ), отвечающая реальной характеристике ТЭ во всем исследуемом диапазоне токов.

Рассмотренные в настоящем параграфе методы исследования ТЭ с ИОМ позволяют произвести анализ их характеристик без введения специальных измерительных устройств или изменения конструкции, что особенно важно при разработке батарей ТЭ различного назначения.

6.4. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЭ

6.4.1. Влияние температуры и давления

Повышение температуры в ТЭ с ИОМ, как и в ТЭ других типов, благоприятно сказывается на характеристиках вследствие улучшения в первую очередь кинетики процесса. Однако в случае применения мембранного электролита из-за высокого давления паров воды над ИОМ с повышением температуры необходимо повышать и давление рабочих газов во избежание уменьшения парциального давления кислорода. Это положение иллюстрировано на рис. 6.29, на котором представлены ВАХ ТЭ в зависимости от температуры при давлении кислорода и водорода 0,15 и 0,3 МПа. Повыше-

ние рабочей температуры в водородно-кислородных ТЭ не только приводит к повышению электрических характеристик, но и уменьшает массу системы термостатирования. На рис. 6.30 представлены характеристики ТЭ в более широком интервале температур. К сожалению, количество катализатора на электродах не указано. Наиболее простым способом улучшения характеристик ТЭ с ИОМ является повышение рабочего давления

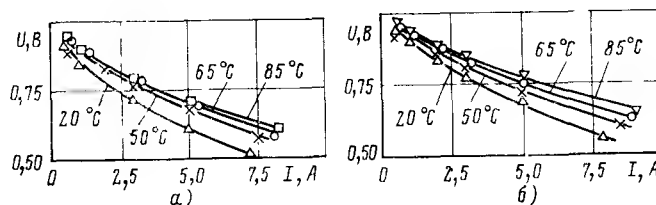
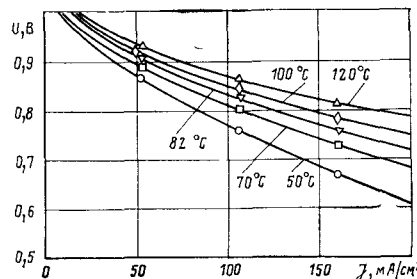


Рис. 6.29. Вольт-амперные характеристики ТЭ площадью 50 см² в зависимости от рабочей температуры. Количество катализатора на аноде 10 г/м², на катоде 20 г/м² с 20% фторопласта. а — $p_{H_2} = p_{O_2} = 0,15$ МПа; б — $p_{H_2} = p_{O_2} = 0,3$ МПа.

вследствие увеличения как ЭДС в соответствии с уравнением Нернста ($dE/d\lg p = 43,6$ мВ), так и тока обмена, так как концентрация реагирующих веществ в зоне реакции увеличивается.

На рис. 6.31 представлены теоретическое и экспериментальное значения ЭДС ТЭ с ИОМ в широком диапазоне давлений. Видно, что хотя реальная ЭДС примерно на 0,2 В ниже теоретической, угол наклона примерно соответствует теории. Эти исследования проводились на ТЭ с ИОМ типа МРФ-26 с рабочей площадью электродов 25 см². На рис. 6.32 показан внешний вид ТЭ, а на рис. 6.33 его внутреннее устройство. Элемент состоит из двух идентичных полусборок — водородной и кислородной, каждая из ко-

Рис. 6.30. Характеристики ТЭ с ИОМ при различных температурах и парциальном давлении кислорода 0,3 МПа [6.2].



торых собирается из штампованной стальной крышки 1, обрезанной по краю, и токосъемника 2 из пирографитизированной угольной ткани. Платиновая чернь 10 г/м² наносилась на ИОМ 3 и, кроме того, на катодный токосъемник наносился дополнительный слой катализатора 40 г/м² с фторопластовым связующим. Съем тока осуществлялся с металлических шин 4, изолированных текстолитовыми пластинами 5 от силовых крышек 6.

На рис. 6.34 представлены ВАХ ТЭ в диапазоне давлений водорода и кислорода 0,15—5,1 МПа (давление водорода и кислорода поддерживалось одинаковым).

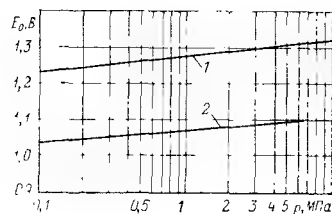


Рис. 6.31. Электродвижущая сила ТЭ с ИОМ в зависимости от давления водорода и кислорода.

1 — теория; 2 — эксперимент.

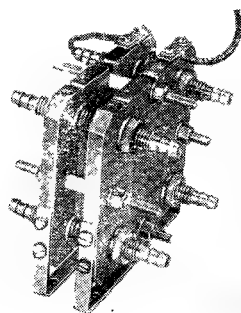


Рис. 6.32. Топливный элемент с ИОМ в сборе.

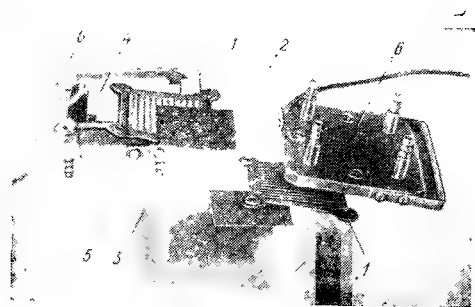


Рис. 6.33. Устройство ТЭ.

1 — обрезиненные полусборки; 2 — токосъемники; 3 — ионообменная мембрана; 4 — токоотвод; 5 — изолирующие пластины; 6 — силовые крышки.

В области линейных участков ВАХ ТЭ $\partial U / \partial \lg p = 90$ мВ, из которых $2,3 RT/nF = 30$ мВ приходится на обратимый водородный, а 60 мВ — на кислородный электроды.

В [6.19] представлены результаты исследования ТЭ с ИОМ, пропитанными раствором 3 н. H_2SO_4 при различных температурах и давлениях (диапазон изменения

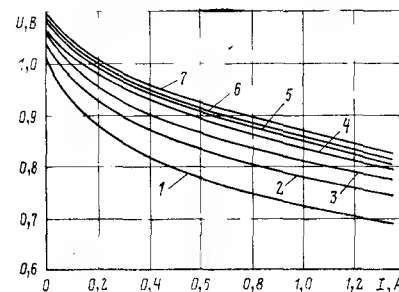


Рис. 6.34. Вольтамперные характеристики ТЭ площадью 25 см² при различных давлениях водорода и кислорода.

1 — 0,15 МПа; 2 — 0,6 МПа; 3 — 1,1 МПа; 4 — 2,1 МПа; 5 — 3,1 МПа; 6 — 4,1 МПа; 7 — 5,1 МПа.

давления 0,1—7,0 МПа). Найденное там значение $\partial U / \partial \lg p$ составляет более 150 мВ, что, по всей видимости, свидетельствует о диффузионных затруднениях в протекающих электродных реакциях.

На рис. 6.35 представлены ВАХ ТЭ площадью 50 см² в зависимости от давления при различных температурах при наиболее часто используемых давлениях ($p_{O_2} = p_{H_2}$).

Л. Нидрахом предлагается эмпирическое соотношение (без учета омических потерь)

$$\frac{J}{p_{O_2}^{3/4}} = 2,9 \cdot 10^5 (1,05 - U)^{1,77} e^{-1400/T},$$

где J — плотность тока, А/см², p_{O_2} — парциальное давление, МПа.

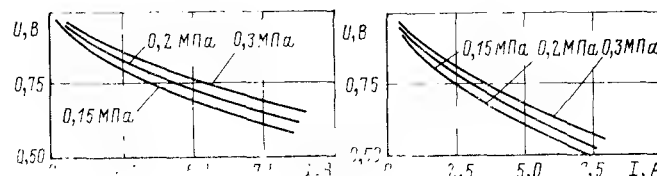


Рис. 6.35. Вольтамперные характеристики ТЭ площадью 50 см² при различных давлениях водорода и кислорода.

Справа — температура 20 °С, $R_{ом} = 22 \cdot 10^{-3}$ Ом; слева — температура 85 °С; $R_{ом} = 19 \cdot 10^{-3}$ Ом.

6.4.2. Использование воздуха в качестве окислителя

Для ТЭ с катанообменными мембранами представляет интерес использование в качестве окислителя кислорода воздуха. Этот интерес обусловлен простотой конструкции ТЭ и отсутствием карбонизации электролита углекислым газом, находящимся в воздухе.

Особенности работы воздушного катода по сравнению с кислородным обусловлены в основном тремя моментами:

1) парциальное давление кислорода в воздухе при нормальных условиях составляет примерно 20 кПа;

2) в зону реакции вместе с кислородом поступают блокирующие инертные примеси (в основном азот), что приводит к дальнейшему снижению парциального давления кислорода в зоне реакции;

3) вследствие более высокого давления паров воды над мембраной, чем давление паров воды в окружающем воздухе, происходит непрерывный отвод воды в паровой фазе.

В соответствии с результатами, изложенными в предыдущем параграфе, понижение давления кислорода с 100 до 20 кПа должно приводить к снижению напряжения примерно на 10 мВ при той же плотности тока, однако возникающие при этом диффузионные потери в подложке электродов приводят к более сильному падению напряжения.

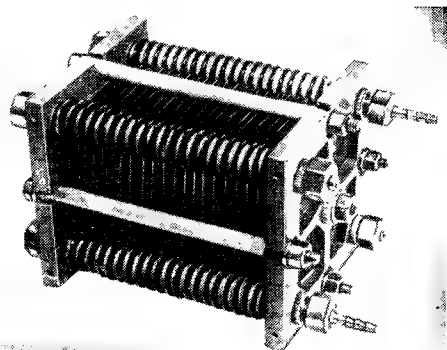


Рис. 6.36. Батарея ТЭ системы водород — воздух.

В [6.20] исследовано влияние различных структурных факторов воздушных электродов на характеристики ТЭ. В связи с тем что для конкретных электродов учет их связан с большими трудностями, а в электродах ТЭ с ИОМ появляется дополнительный фактор — вода в подложке, представляется целесообразным перейти к об-

суждению экспериментальных данных. Принудительный вынос азота из воздушных каналов можно осуществить или с помощью специальной воздушодувки, или за счет естественной конвекции, возникающей в результате собственного тепловыделения. В источниках тока

малой мощности использование воздушодувки приводит к усложнению системы, поэтому рассмотрим случай с естественной конвекцией. Исследования проводились

на батарее ТЭ, состоящей из 20 последовательно соединенных ТЭ с рабочей площадью 25 см² (5 × 5 см) каждый. Элемент аналогичен по конструкции представленному на рис. 6.33, в котором вместо кислородного полукорпуса расположена дистанционирующая решетка с металлическими ребрами высотой b . На рис. 6.36 показан общий вид батареи. Вольт-амперная характеристика этой батареи в зависимости от воздушного зазора при естественной конвекции представлена на рис. 6.37. Видно, что зазор 2,4 мм обеспечивает удовлетворительные характеристики.

Наиболее сложным вопросом при разработке водородно-воздушных батарей с ИОМ является сохранение ее влажности во время эксплуатации и хранения, так как проводимость мембраны при ее дегидратации существенно снижается. В качестве иллюстрации приведены данные по динамике изменения проводимости ИОМ при нахождении ее на воздухе (рис. 6.38).

Следовательно, процессы тепломассообмена должны быть организованы таким образом, чтобы количество отводимой через паровую фазу воды в каждой точке

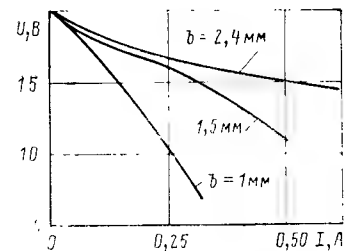


Рис. 6.37. Зависимость напряжения батареи от размера воздушного канала b . Рабочая площадь ТЭ 25 см²; число последовательных ТЭ 20; температура окружающего воздуха комнатная.

электрода было меньше, чем ее образуется в результате электрохимической реакции при всех условиях эксплуатации (изменение тока нагрузки, температуры, давления и влажности окружающего воздуха). Жидкая вода может быть отведена самотеком, с помощью фитилей или другими способами. Следует иметь в виду,

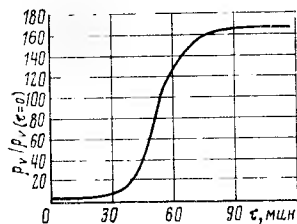


Рис. 6.38. Относительное изменение сопротивления мембраны от времени нахождения ее на воздухе. Температура комнатная.

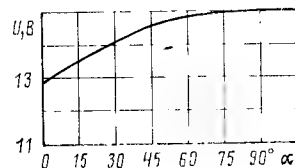


Рис. 6.39. Изменение напряжения батареи в зависимости от положения воздушных каналов относительно горизонтальной оси (α). $I=0,5$ А, температура окружающего воздуха комнатная.

что плохая организация отвода жидкой воды может привести к закупорке воздушных каналов и резкому ухудшению выноса азота. Для облегчения процесса стекания воды мы, как правило, проводили гидрофобизацию элементов конструкции, образующих воздушные каналы.

Для исследования влияния расхода воздуха на характеристики батарей производились изменения положения воздушных каналов относительно горизонтальной плоскости (угол α).

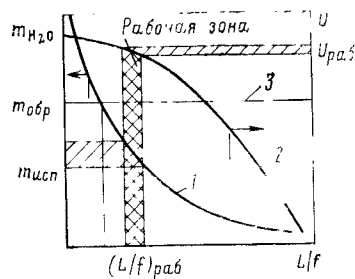


Рис. 6.40. Процессы в ТЭ с горизонтальными воздушными каналами в зависимости от соотношения размеров. $I=\text{const}$; температура ТЭ постоянная.

Полученные результаты, представленные на рис. 6.39, показывают, что при высоте воздушного канала 2,4 мм даже чисто диффузионный режим ($\alpha=0$) не приводит к существенному ухудшению электрических характеристик. При горизонтальном расположении каналов предельно допустимая температура окружающего воздуха составила примерно 50°C

(температура внутри батареи $60\text{--}65^\circ\text{C}$), в то время как при вертикальном положении уже при температуре окружающего воздуха 25°C начинается пересушка центральных ТЭ и выход батареи из строя.

С учетом этих явлений для батарей малой мощности наиболее целесообразным является горизонтальное расположение воздушных каналов. Качественная картина процессов в ТЭ с горизонтальными каналами представлена на рис. 6.40 для случая, когда температура ТЭ постоянна. По оси ординат отложено отношение полу- длины воздушного канала к его площади L/f . Кривая 1 показывает изменение расхода испаряющейся воды, а кривая 2 — напряжение на ТЭ. Линия 3 соответствует количеству образовавшейся воды при токе I . При L/f меньше критического количество испарившейся воды превышает количество образовавшейся; при больших значениях L/f поляризация воздушного электрода достигает больших значений. Поэтому для устойчивой работы батарей ТЭ выбирается такое значение L/f , которое, с одной стороны, обеспечивает необходимый режим влажности ($m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{нел}} < (m_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{огр}}$), а с другой — не приводит еще к большей диффузионной поляризации. Как уже было отмечено, $L/h=10$ обеспечивает необходимые условия до температуры ТЭ примерно 65°C . Ясно, что расчет по диаграмме, представленной на рис. 6.40, должен проводиться одновременно с тепловыми расчетами и с последующими экспериментальными проверками.

Если имеется возможность регулирования температуры ТЭ в соответствии с токовыми нагрузками и окружающими условиями, то возможен и вынос инертных примесей с помощью принудительной циркуляции воздуха. На рис. 6.41 показана рабочая характеристика ТЭ как функция относительно- го расхода воздуха (т. е. отношения истинного расхода к стехиометрическому). Однако по мере увеличения расхода воздуха увеличиваются и потери воды от испарения, показаны максимально допустимые температуры на ТЭ в зависимости от скорости воздуха и давления.

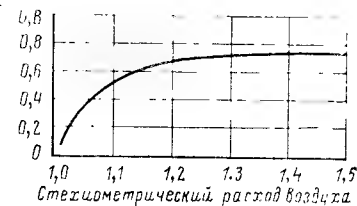


Рис. 6.41. Влияние относительного расхода воздуха на характеристику [6.2]. Плотность тока $0,108$ А/см², температура 60°C , давление атмосферное

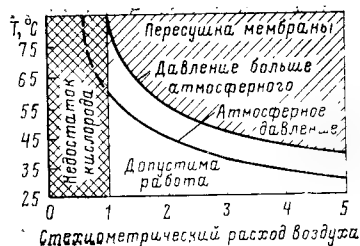


Рис. 6.42. Допустимые скорости и температуры воздуха для ТЭ [6.2].

оживания до наступления равновесного режима.

6.4.3. Ресурс работы

Одной из основных характеристик ТЭ является их способность к длительной работе, так как только в этом случае становится целесообразным их использование. Работоспособность ТЭ с ИОМ определяется в основном тремя моментами:

- химической и термической стойкостью ИОМ;
- сохранением активности катализатора;
- сохранением гидрофобных свойств электродов.

Использующиеся в настоящее время полностью фторированные ИОМ в принципе обладают комплексом свойств, удовлетворяющих всем поставленным перед ними требованиям.

Для сохранения активности катализатора в течение всего срока службы необходима тщательная очистка ИОМ от возможных органических примесей и, что особенно важно, исключение возможности попадания на электроды вместе с рабочими газами каталитических ядов.

Так как в качестве гидрофобизатора как активного слоя, так и подложки наибо-

лее часто используется водная суспензия фторопласта, стабилизированная поверхностно-активными веществами, необходимо выбирать режим термообработки электродов, обеспечивающий их полное удаление.

Проведение перечисленных выше мероприятий обеспечивает работоспособность ТЭ с ИОМ в течение многих тысяч часов. Прогресс, достигнутый в повышении ресурса работы и рабочей температуры, проиллюстрирован на рис. 6.43 для различных типов ИОМ. К моменту публикации сообщения четырехэлементный блок работал более 34 000 ч. Большую часть времени (30 000 ч) блок работал при 82°C и плотности тока $0,130 \text{ А/см}^2$ с напряжением $0,82 \text{ В}$. Сообщено также о работе ТЭ при 105°C с плотностью тока $0,54 \text{ А/см}^2$ (напряжение $0,6 \text{ В}$) более 5000 ч.

6.5. ЭНЕРГОУСТАНОВКИ ДЛЯ ПОДВОДНОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Разработка различной аппаратуры для эксплуатации в течение длительного времени под водой требует создания автономных ЭУ с высокими удельными и эксплуатационными характеристиками. Таким ЭУ может явиться водородно-кислородный ЭХГ на основе ТЭ с ИОМ.

Имеется сообщение об исследованиях фирмы «Дженерал электрик» (США) по применению водородно-кислородных ЭХГ для энергоснабжения подводных аппаратов. В работе дается анализ областей применения различных ЭУ по их стоимости (рис. 6.44). Там же

Таблица 6.2

Характеристика	Замкнутая система	Замкнутая система	Открытая система
Средняя мощность, Вт	3	5	5
Максимальная мощность (совместно с химической батареей), Вт	10	500	500
Относительное время работы	0,5 ч/сут	2 с/ч	2 с/ч
Напряжение, В	23,8	3,2	3,2
Объем, л	71	85	71
Общая масса, кг	53,4	113,0	98
Удельная энергия, Вт·ч, кг	490	385	470

сообщается о разработках и испытаниях в течение 6 мес ЭУ на основе ТЭ с ИОМ мощностью 5 Вт (500 Вт кратковременно от буферной никель-кадмиевой аккумуляторной батареи), предназначенной для электропитания буев. В этой ЭУ водород и кислород получают из твердых химических соединений. Масса ЭУ составляет 142 кг при энергоемкости 44 кВт·ч.

В [6.3] приведены основные характеристики разрабатываемых фирмой ЭУ для электропитания буев. Эти данные приведены в табл. 6.2.

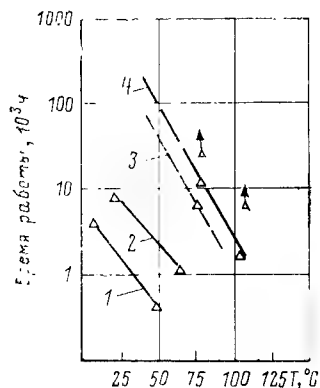


Рис. 6.43. Зависимость времени работы ТЭ от рабочей температуры и типа ИОМ [6.21]

1 — полистиролсульфокислота («Джемини», 1964 г.); 2 — политрифторстиролсульфокислота, 1966 г.; 3 — перфторированная мембрана, 1967 г.; 4 — перфторированная мембрана, 1968 г.; Δ — продемонстрированный ресурс; $\uparrow$ — испытания продолжаются.

Схема этих ЭУ представлена на рис. 6.45. В замкнутой системе ЭУ не связана с окружающей средой (кроме наружного корпуса), а в открытой — кислород получается взаимодействием химического реагента с окружающей водой. Подробности о схеме, конструкции и реагентах не сообщены.

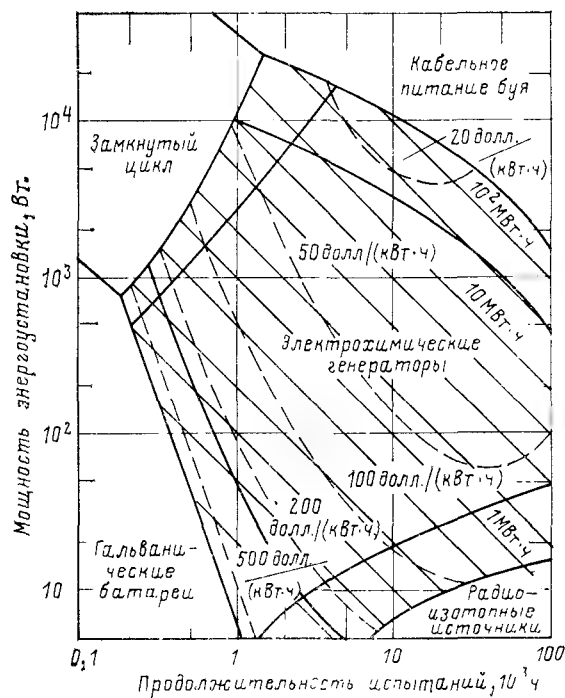


Рис. 6.44. Область использования различных источников тока для энергоснабжения подводных аппаратов [6.22].

Одним из первых вопросов, возникающих при разработке ЭУ для подводного применения, является выбор давления рабочих газов. При давлении газа в полостях ТЭ, близких к атмосферному, необходимо использовать прочный корпус, рассчитанный на устойчивость при максимальной глубине погружения. Это может привести к существенному увеличению массы. Кроме того, вынос инертных примесей, накапливающихся в полостях ТЭ, представляет значительную трудность и требует специальных компримирующих устройств. С учетом этого представляется целесообразным использовать разгруженную конструкцию, поддерживая давление водорода и кислорода в батарее несколько выше, чем давление окружающей среды.

Примером ЭУ для подводного применения может служить описанный ниже ЭХГ мощностью 500 Вт. Батарея ТЭ (рис. 6.46) со-

стоит из 35 ТЭ, последовательно соединенных электрически, с параллельной раздачей газов. Внешний вид одного ТЭ площадью

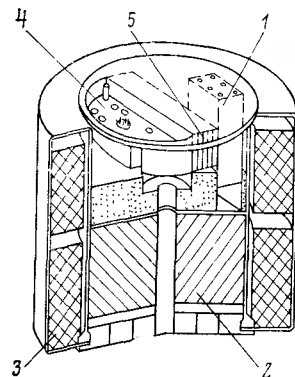


Рис. 6.45. Схема энергоустановки с ИОМ фирмы «Дженерал электрик» для морских объектов [6.3].

1 — пилель-кадмиевая батарея; 2 — топливо; 3 — окислитель; 4 — соединитель; 5 — батарея ТЭ.

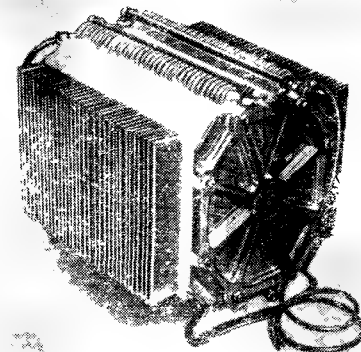


Рис. 6.46. Батарея ТЭ мощностью 500 Вт для подводного применения.

400 см² представлен на рис. 6.47. Между ТЭ расположены 34 алюминиевых ребра, отводящих тепло в морскую воду. Для защиты ребер от воздействия морской воды и для предотвращения короткого замыкания выступающие концы выполнены в виде многослойной конструкции — титанового чехла, собственно ребра и стеклоткань, скрепленных между собой с помощью кремнийорганического герметика, обладающего хорошей адгезией к склеиваемым поверхностям, эластичностью и малым термическим сопротивлением. Собранная батарея ТЭ по наружной поверхности герметизируется эпоксидным

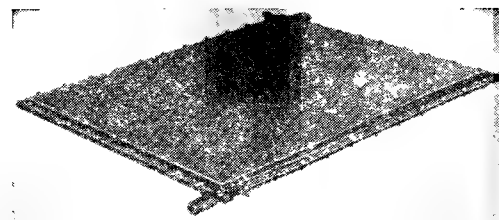


Рис. 6.47. Топливный элемент рабочей площадью 400 см².

компаундом с целью исключения доступа морской воды ко всем токоведущим частям конструкции; при этом приняты меры, предотвращающие непосредственный контакт ИОМ и компаунда, приводящий к ионному обмену между ними.

Энергоустановка состояла из двух батарей ТЭ, шести баллонов водорода и трех баллонов кислорода емкостью 40 л под давлением 15 МПа. С помощью системы редуцирования поддерживался перепад давления между газами в полостях ТЭ и окружающей водой примерно 0,02 МПа. Масса ЭУ составляла около 650 кг при энергоемкости 45–50 кВт·ч, что соответствует удельной энергии 70–80 Вт·ч/кг.

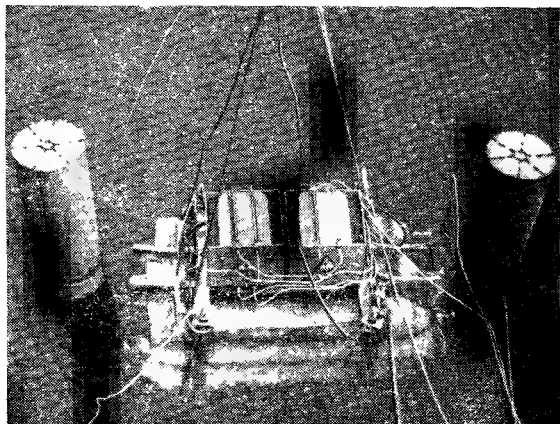
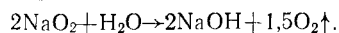


Рис. 6.48. Энергоустановка для подводного энергоснабжения мощностью 1 кВт во время погружения.

Использование облегченных стеклопластиковых баллонов вместо стандартных из черных металлов позволяет увеличить удельную энергию примерно в 3 раза. На рис. 6.48 представлена ЭУ в момент погружения.

С целью повышения удельной энергии ЭУ представляет интерес использование вместо баллонного хранения водорода и кислорода их твердофазное хранение. Осуществить такое хранение можно с помощью химических веществ, выделяющих водород и кислород при взаимодействии с окружающей средой (см. гл. 9).

Для получения кислорода может быть использована реакция взаимодействия надперекиси натрия NaO_2 с водой



Водород образуется при взаимодействии гидрида лития LiH , с водой по реакции

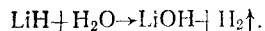


Схема ЭУ с твердофазным хранением мощностью до 35 Вт и номинальным напряжением 12 В представлена на рис. 6.49. Во-

дород и кислород, образующиеся в реакторах 2 и 11, поступают в батарею ТЭ, проходя последовательно через водоотделитель 4, в котором происходит сепарация сконденсировавшихся по тракту паров воды, фильтр с активированным углем 5 для очистки от каталитически активных примесей и противоаэрозольный фильтр 6 для предотвращения попадания аэрозоли NaO_2 , LiH или угля в батарею. Батарея ТЭ образована 15 ТЭ, скоммутированными последовательно по электричеству, каждый из которых состоит из четырех параллельно соединенных участков (рис. 6.50) площадью 25 см² каждый. После сборки батарей образуются четыре секции с вну-

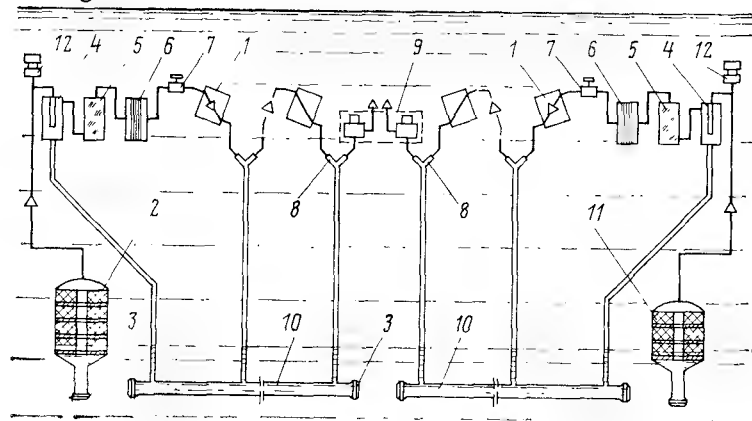


Рис. 6.49. Схема энергетической установки с твердофазным хранением реагентов для подводного применения.

1 — батарея ТЭ; 2 — реактор получения кислорода; 3 — заглушки; 4 — водоотделители; 5 — угольные фильтры; 6 — противоаэрозольные фильтры; 7 — запорные вентили; 8 — водоотделители батарей; 9 — блок продувки; 10 — сливные коллекторы; 11 — реактор получения водорода; 12 — штуцера подачи водорода и кислорода.



Рис. 6.50. Счетверенный ТЭ.

1 — коцевая плата с резиновым уплотнением; 2 — токосъемники; 2 — ионообменная мембрана.

треними газовыми коллекторами, которые с помощью наружной коммутации соединяются по газу последовательно. Между ТЭ расположены ребра охлаждения, конструктивно выполненные так же, как в батарее мощностью 500 Вт. Общий вид батарей ТЭ с герметизируемой периферией представлен на рис. 6.51. Кислород после

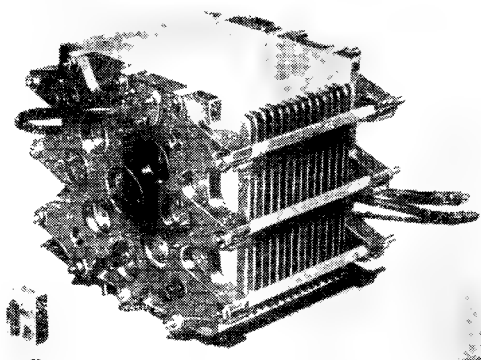


Рис. 6.51. Батарея ТЭ мощностью 35 Вт для подводного применения.

первой секции проходит через водоотделитель 8 (см. рис. 6.49), поступает во вторую секцию и т. д. Аналогично осуществляется подача водорода по секциям. Такая схема батарей позволяет более эффективно осуществлять продувку от инертных примесей, накапливающихся преимущественно в последней секции. Продувка осуществляется открытием продувочных электромагнитных клапанов 9 по команде электронного блока управления при снижении напряжения на батарее ниже 10,5 В. Во избежание заполнения батареи окружающей водой через водоотделители (гидравлическое сопротивление тракта водоотделителей много меньше гидравлического сопротивления газовых трактов) выходное отверстие продувочных клапанов находится ниже батареи на расстоянии h_3 . Расход газов на продувку определяется располагаемым напором (h_1 и h_2 расстояния между местом образования газов в реакторе и выходным отверстием продувочных клапанов) и гидравлическим сопротивлением трактов. Для обеспечения возможности проверок батарей ТЭ в составе ЭУ предусмотрены подводы газов от внешних устройств 12. С целью предотвращения дегидратации мембран во время хранения и транспортировки в энергоустановке установлены ручные запорные вентили 7 и заглушки 3 на коллекторах водоотделителей. Заглушки, установленные на горловинах реакторов, предотвращают взаимодействие реагентов с парами воды. Перед погружением все заглушки снимаются и открываются вентили. На рис. 6.52 представлена ЭУ энергоемкостью 80 кВт·ч. Общая масса энергоустановки составляет примерно 250 кг (из которых 120 кг NaO_2 и 20 кг LiH), а удельная энергия 320 Вт·ч/кг. На описанном

выше примере видно, что простота конструкции батарей ТЭ и всей ЭУ в целом, связанная с минимальными требованиями к вспомогательным системам, позволяет создавать ЭУ для электропитания подводных объектов различной мощности и энергоемкости.

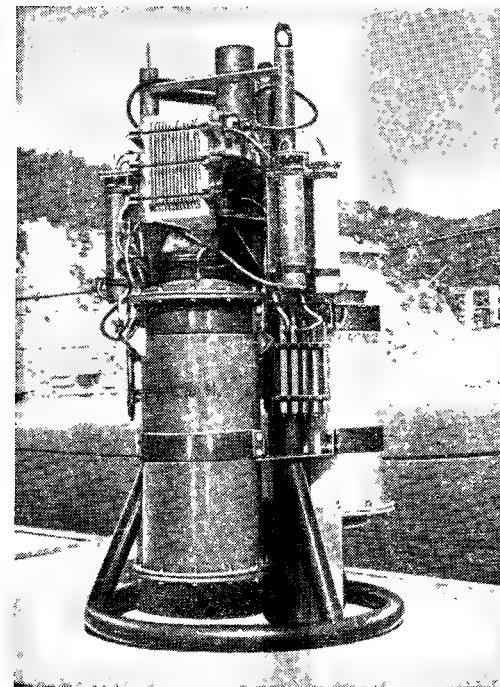


Рис. 6.52. Энергоустановка для подводного применения мощностью 35 Вт с твердыми реагентами.

6.6. ЭНЕРГОУСТАНОВКИ СИСТЕМЫ ВОДОРОД — ВОЗДУХ

Несмотря на трудности создания батарей ТЭ с ионообменными мембранами, связанные в основном с возможностью пересушки мембран, имеется ряд примеров их разработок. Две модификации ЭУ, разработанные фирмой «Дженерал электрик» в 1961 г., мощностью 200 Вт отличаются одна от другой системой хранения и подготовки водорода [6.3]. В одной из них водород для 7 ч работы хранится в баллоне при давлении 35 МПа и подается через двухступенчатый редуктор; в другой модификации водород образуется в специальном устройстве при взаимодействии боргидрида натрия с разбавленным раствором серной кислоты. Батареи в этих ЭУ состояли из 35 ТЭ рабочей площадью 550 см². Подача воздуха на

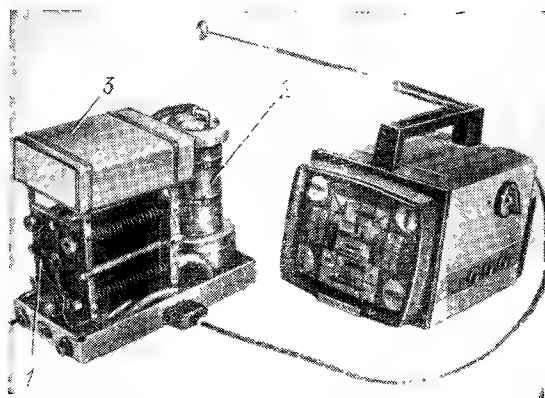


Рис. 6.53. Источник тока системы водород — воздух мощностью 6 Вт.

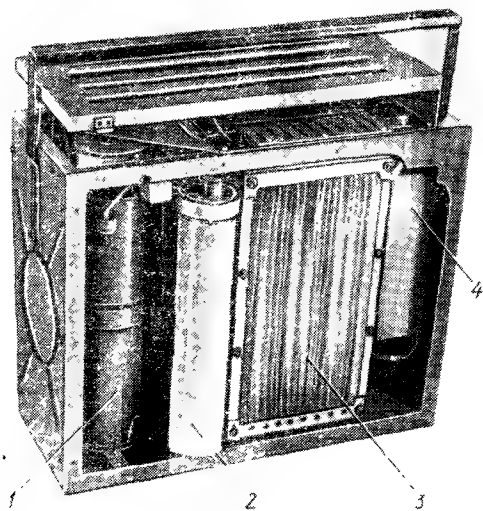


Рис. 6.54. Источник тока системы водород — воздух мощностью 20 Вт.

11031—19

реакцию и охлаждение осуществлялись, по-видимому, с помощью специальной воздуходувки. Общий КПД источников был невысоким, что приводило к плохим удельным массам и объемам [6.2]. Никаких конкретных характеристик этого источника в литературе не опубликовано.

Известна также 30-Вт система ТЭ с ИОМ, разработанная фирмой «Дженерал электрик» совместно с военным ведомством США [6.2]. В такой ЭУ было использовано восемь ИОМ, каждая из которых монтировалась в шесть последовательно соединенных ТЭ. Отдельные ИОМ устанавливались таким образом, что катоды двух ИОМ были обращены друг к другу вдоль общего воздушного зазора. Габариты каждого ТЭ $63,5 \times 25,4$ мм. Такой ТЭ предусматривал ток 1,1 А при напряжении более 0,6 В.

Приведены основные характеристики этой ЭУ:

Мощность, Вт	30
Энергия между заправками топлива, Вт·ч	240
Напряжение, В	14/28
Масса, кг	6,5
Объем, л	10,7
Температура, °С	0—43

Отмечается, что ввиду чрезмерных трудностей поддержания соответствующего контроля влажности ИОМ несколько установок вследствие высыхания ИОМ вышли из строя.

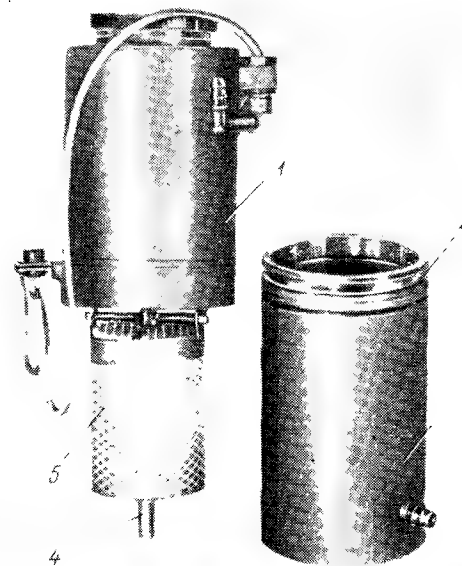


Рис. 6.55. Устройство реактора получения водорода.

Принятые меры против пересушки ИОМ, изложенные в § 6.4, позволили разработать несколько типов ЭХГ системы водород — воздух.

На рис. 6.53 представлен макет ЭУ с батареей ТЭ, описанной ранее (см. рис. 6.36). Энергоустановка состоит из батареи ТЭ 1, устройства для получения водорода при гидролизе алюмогидрида натрия (NaAlH_4) 2 и бачка с запасом воды 3. Это устройство обеспечивает питание переносного телевизора (ток нагрузки 0,5 А, постоянное напряжение 12 В). Время работы между перезарядками реагента составляет примерно 12 ч (при этом масса перезаряжаемого реагента 30 г). Масса незаправленного ЭХГ составляет 2 кг; количество воды, обеспечивающей гидролиз одной заправки

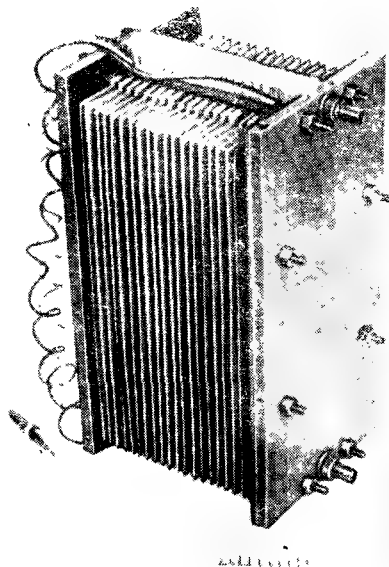


Рис. 6.56. Батарея ТЭ мощностью 20 Вт.

реагента, 200 см³. В связи с отсутствием специальных мер теплоизоляции ЭХГ может работать только при положительных температурах окружающего воздуха; охлаждение же батарей ТЭ осуществляется за счет обтекания воздухом элементов ее конструкции. Во избежание пересыхания ИОМ во время хранения батарея находится в полиэтиленовом чехле. Хотя основное назначение описываемой ЭУ — демонстрация возможности создания водородно-воздушного ЭХГ с электролитом из ИОМ, она может использоваться и в рабочих условиях, так как при длительной эксплуатации удельные энергии могут достигать весьма больших значений. Так, при ее эксплуатации в течение 500 ч удельная энергия составляет примерно 1000 Вт·ч/кг (без учета массы воды).

Энергоустановка мощностью 20 Вт системы водород — воздух представлена на рис. 6.54. Она состоит из реактора получения водорода из алюмогидрида натрия 1 системы очистки водорода от аэрозолей и каталитически активных примесей 2, батареи ТЭ 3 и блока стабилизации напряжения 4. Устройство реактора представлено на рис. 6.55. Реактор действует по принципу аппарата Киппа и состоит из бачка 1 и герметично стыкуемого с ним через резиновое уплотнение, которое находится в пазе 2, стакана 3. Вода из водяного бачка через центральную трубку 4 поступает в стакан и при отборе газа взаимодействует с алюмогидридом натрия 5, размещенным в специальном сетчатом стакане, обеспечивающем доступ воды. В том случае, если водорода образуется больше, чем потребляется батареей, происходит вытеснение воды из стакана в бачок и при дальнейшем его образовании — выброс его в атмосферу через водоподающую трубку. Одна заправка предусматривает размещение 80 г NaAlH_4 , обеспечивающего 8 ч непрерывной работы при номинальной мощности.

Батарея ТЭ (рис. 6.56) состоит из 20 электрически последовательно соединенных ТЭ площадью 80 см² каждый (4×20 см). Охлаждение батареи осуществляется воздухом, проходящим за счет естественной конвекции между медными ребрами.

Блок стабилизации напряжения предназначен для предотвращения повышения напряжения выше 13,2 В при небольших нагрузках. При снижении напряжения ниже 11,5 В блок стабилизации отключается и питание нагрузки осуществляется непосредственно от батареи.

Основные параметры ЭУ:

Мощность номинальная, Вт	20
Мощность максимальная, Вт	24
Напряжение в диапазоне нагрузок от 0 до номинальной, В	12±10%
Время работы между заправками, ч	8
Масса NaAlH_4 на одну перезарядку, г	80
Количество воды для одной перезарядки, см ³	400
Масса (без реагента и воды), кг	9

Эксплуатация ЭУ допускается только при положительных температурах окружающего воздуха.

Для обеспечения работоспособности ЭУ при отрицательных температурах необходимо использование теплоизоляции и системы предварительного подогрева батареи ТЭ.

В качестве изоляции внутри корпуса применяется пенополистирол, что позволяет расширить диапазон рабочих температур от —30 до +40°C. Предварительный подогрев батареи ТЭ при отрицательных температурах осуществляется с помощью водородной горелки, использующей водород, образующийся в реакторе. После прогрева батарей ТЭ до положительных температур горелка отключается, а тепловой режим батареи поддерживается за счет собственного тепловыделения, происходящего как в батарее ТЭ, так и в реакторе.

При длительной эксплуатации удельная энергия ЭХГ с учетом массы реагентов и некоторых вспомогательных устройств (горелки, сумки для переноски и пр.) превышает 500 Вт·ч/кг, а ресурс работы 2000 ч без ухудшения электрических параметров. Рассмотренные в настоящем параграфе примеры выполнения ЭХГ системы водород — воздух показывают возможность создания высокоэффективных устройств при учете всех дестабилизирующих факторов.

6.7. БАТАРЕЯ ТЭ ДЛЯ ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ КОСМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Батареи ТЭ на основе водородно-кислородных ТЭ с ИОМ являются перспективными для работы в составе космических аппаратов. Эта перспектива обусловлена хорошими массо-габаритными характеристиками, большим ресурсом и простотой систем обслуживания. В этом отношении следует отметить два основных достижения фирмы «Дженерал электрик» (США) — применение ТЭ с ИОМ на космическом корабле «Джемини» и биоспутнике [6.3]. Энергоустановка для космического корабля «Джемини» состояла из двух ЭХГ мощностью до 1 кВт, каждый из которых имел три батареи ТЭ (рис. 6.57). В свою очередь каждая батарея ТЭ состояла из тридцати двух последовательно электрически соединенных ТЭ. На космическом корабле «Джемини» были использованы ТЭ с ИОМ из

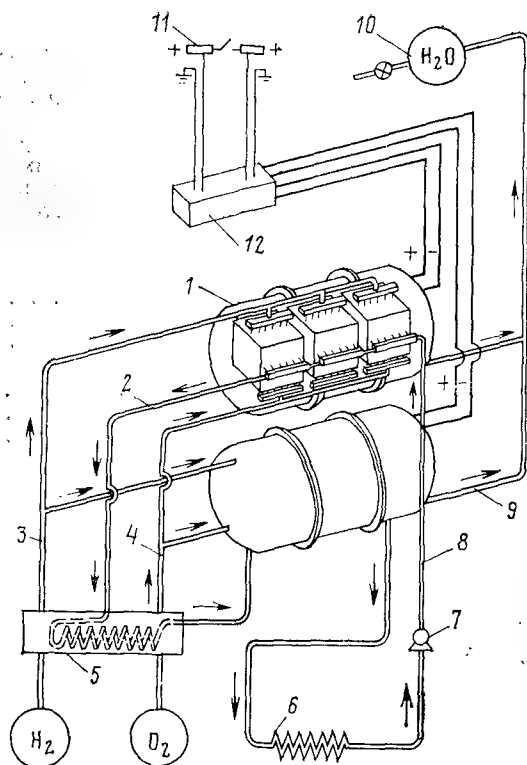


Рис. 6.57. Принципиальная схема системы энергоснабжения космического корабля «Джемини» [6.2].

1 — батарея ТЭ; 2 — хладагент; 3 — топливо; 4 — окислитель; 5 — подогреватель реагентов; 6 — радиатор; 7 — насос для хладагента; 8 — хладагент; 9 — вода; 10 — аккумулятор; 11 — шина; 12 — электрический контроль и управление.

полистиролсульфокислоты, не позволявшими поднять рабочую температуру выше 50°C (скорость деградации увеличивается вдвое при повышении температуры на 10°C). Таким образом, хотя установленная на космическом корабле ЭУ впервые продемонстрировала возможность получения на орбите электроэнергии за счет ТЭ в жестких условиях окружающей среды (невесомости), автоматической работы, ускорения, вибрации и ударов, глубокого вакуума, тем не менее были выявлены и некоторые недостатки, требовавшие дальнейшей разработки. В целом система ТЭ на «Джемини» выдержала семь космических полетов общей длительностью 840 ч при наработке 519 кВт·ч электроэнергии со средней мощностью 0,62 кВт.

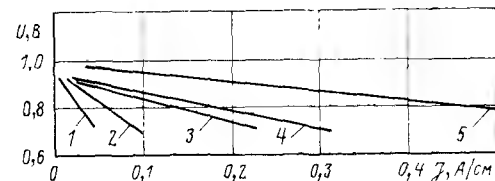


Рис. 6.58. Улучшение параметров и рост рабочих температур ТЭ с ИОМ фирмы «Дженерал электрик» [6.21].

1 — «Джемини» (28°C); 2 — биоспутник (50°C); 3 — программа НАСА (I этап) (82°C); 4 — программа НАСА (II этап) (82°C); 5 — предварительные лабораторные испытания мембраны $\alpha=0,12$ мм (150°C).

На биоспутнике был установлен аналогичный ЭХГ, но состоящий из одной батареи ТЭ мощностью 350 Вт. Программа, начатая в 1963 г., была успешно завершена в 1968 г. испытанием ЭУ на орбите при 42-дневном полете. Основное различие между ТЭ, установленными на «Джемини» и биоспутнике, заключалось в том, что в ТЭ на биоспутнике были установлены перфторированные ИОМ. Отвод воды из ТЭ в обоих ЭУ производился с помощью фитилей через газоводоразделители.

Основные характеристики рассмотренных батарей ТЭ приведены в табл. 6.3.

В настоящее время фирма ведет разработку ЭУ перспективных космических программ и предполагается при плотности тока 0,10—0,25 А/см² достигнуть удельной мощности около 5 кг/кВт; рабочая

Характеристика	Мощность, Вт	
	350	1000
Длина, мм	420	640
Диаметр, мм	360	320
Масса, кг	16	31
Напряжение, В	27 ± 4	
Охлаждение	Циркулирующая жидкость	
Температура охлаждения, °C	4—38	
Удары, м/с ²	150	
Вибрация, м/с ²	120 (синусоидальная)	70 (любая)

температура в этом случае составляет 82°C [6.21]. В этой же работе показан прогресс, достигнутый фирмой в ВАХ (рис. 6.58).

В заключение настоящего параграфа необходимо отметить, что ЭУ на основе ТЭ с ИОМ уже в настоящее время нашли применение в различных областях автономной энергетики и их дальнейшее широкое использование зависит в первую очередь от возможности удешевления их стоимости как за счет уменьшения количества платинового катализатора (или его полной замены), так и за счет уменьшения стоимости дорогих в настоящее время перфорированных ИОМ.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

НЕКОТОРЫЕ ВАРИАНТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ

7.1. ТОПЛИВА, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ЭХГ

Электрохимическое окисление метанола, этанола, формальдегида и муравьиной кислоты было изучено достаточно подробно еще много лет назад. Известны суммарные реакции окисления как в кислых, так и в щелочных электролитах. Бич щелочного электролита — его карбонизация, хотя скорости реакций вполне приемлемы. В кислых электролитах электрохимическое окисление указанных топлив связано с определенными осложнениями. Катализаторами для окисления служат те же электродные материалы, что и для водородного электрода. Принципиально возможно электрохимическое окисление и таких веществ, как изопропанол, гликоль, глицерин и щавелевая кислота. Практически построенные на основе этих систем установки по мощности не превы-

Таблица 7.1

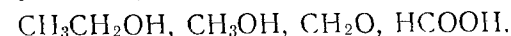
Вещество	Электрохимическая реакция	Стандартный потенциал, В	Электрохимический эквивалент, г/(А·ч)
Метанол	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} - 6e^- = \text{CO}_2 + 6\text{H}^+$	+0,02	0,20
Этанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} - 12e^- = 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+$	—	0,14
Формальдегид	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{CO}_2 + 4\text{H}^+$	-0,11	0,70
Муравьиная кислота	$\text{HCOOH} - 2e^- = \text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	-0,25	0,86

шают 0,5 кВт. Электрохимические характеристики некоторых топлив показаны в табл. 7.1.

По электрохимической активности топлива можно приближенно расположить в виде ряда (по убывающей активности)



а значения их электрохимического эквивалента (в порядке возрастания)



7.2. УГЛЕВОДОРОДЫ КАК ТОПЛИВО

В последние годы показана возможность электрохимического окисления в водных растворах таких углеводородов, как пропан, этан, этилен и даже метан. Это наиболее дешевые виды топлива. До настоящего времени практически не существует достаточно дешевых катализаторов их окисления, что значительно сдерживает дальнейшие разработки этих типов ЭХГ. Практически применяются только кислые электролиты и платиновые катализаторы. Электрохимические характеристики некоторых топлив показаны в табл. 7.2.

Электрохимические активности пропана и метана близки.

Таблица 7.2

Вещество	Электрохимическая реакция	Стандартный потенциал, В	Электрохимический эквивалент, г/(А·ч)
Пропан (сжиганный при 20°C)	$\text{C}_3\text{H}_8 + 6\text{H}_2\text{O} - 20e^- = 3\text{CO}_2 + 20\text{H}^+$	+0,145	0,078
Метан	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - 8e^- = \text{CO}_2 + 8\text{H}^+$	+0,17	0,075

7.3. ГИДРАЗИН, БОРГИДРИДЫ И АММИАК КАК ВОЗМОЖНЫЕ ТОПЛИВА ДЛЯ ЭХГ

При использовании гидразина и боргидридов в качестве топлива в ЭХГ можно достичь высоких плотностей тока (примерно 1 А/см²) при комнатной температуре. Однако гидразин токсичен и дорог (дешевое получение гидразина через комплексные соединения некоторых переходных металлов остается проблематичным), дороги и боргидриды. Аммиак дешев, производится в огромных объемах, но недостаточно активен. Подроб-

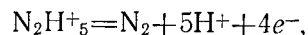
по изучены катализаторы окисления, в том числе дешевые. Существенный вклад в эти работы внесли ученые СССР. Подробно изучен механизм электроокисления гидразина, особенно в щелочных электролитах. Построены и испытаны гидразиноп-кислородные, гидразиноп-воздушные и гидразиноп-перекисьводородные ЭХГ мощностью до нескольких киловатт, используемые для различных целей, однако их практическое применение ограничено. Непосредственное электрохимическое окисление аммиака по существу до настоящего времени изучалось лишь чисто качественно.

Электрохимическая активность гидразина и боргидридов очень высока, а аммиака — сравнима с метанолом.

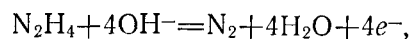
Наибольший вклад в изучение и разработку ЭХГ с гидразином и их компонентов внесли К. Кордеш, Н. В. Коровин [3.2] и др.

7.3.1. Электроокисление гидразина

Азот в молекуле гидразина может окисляться до различных продуктов. Из термодинамических соображений наиболее вероятной является реакция окисления гидразина до азота



$$E_0 = -0,23 \text{ В (в кислой среде);}$$



$$E_0 = -1,16 \text{ В (в щелочной среде).}$$

Как показывают эксперименты, в щелочной среде анодное окисление гидразина описывается последним уравнением. Эти же эксперименты показывают, что стационарные потенциалы металлов в растворе гидразина положительнее, чем $-1,16 \text{ В}$. Эти значения зависят от природы металла. Все изученные электроды в этом отношении делятся на три основных класса:

1) электроды, потенциалы которых отрицательнее водородного электрода (в этом же растворе), например Ni, Co, Fe, Os;

2) металлы, имеющие потенциал, близкий к потенциалу водородного электрода, например Pt, Pd, Rh, Ir;

3) электроды, потенциал которых существенно положительнее, чем у водородного электрода, например Au, Ag, С.

Все это прежде всего указывает на различный характер взаимодействия металла с гидразином. Значение стационарного потенциала металла в растворе гидразина в большей степени определяется состоянием его поверхности. На металле с развитой поверхностью (на чернях металлов) потенциал отрицательнее, чем на гладком образце. Окисление поверхности металла сдвигает потенциал в положительную сторону. Механизм установления стационарных потенциалов связан с разложением гидразина на электродах.

Продуктами разложения гидразина могут быть азот, водород и аммиак. С увеличением щелочности среды растет процентное содержание водорода в продуктах реакции.

Активными катализаторами разложения гидразина являются скелетный никелевый катализатор типа никеля Ренея, кобальтовая и никелевая черни. Разложение гидразина может проходить как по химическому, так и по электрохимическому механизму.

Побочные химические реакции на гидразиновом электроде порождают некоторые нежелательные последствия:

- 1) уменьшают напряжение ТЭ;
- 2) снижают фарадеевский КПД;
- 3) вызывают появление дополнительной теплоты и продуктов реакции типа аммиака с характерным запахом.

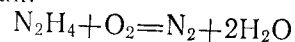
Очевидно, что при разработке гидразиновых ЭХГ необходимо стремиться к созданию таких катодов, где реакция разложения гидразина протекала бы с минимальной скоростью, чему способствует понижение температуры и концентрации гидразина в топливной смеси.

Различные катализаторы анодного окисления гидразина по мере убывания каталитической активности можно расположить в примерные ряды: 1) черни Co, Ni, Os; 2) Ni (скелетный), Pd, Pt, Ag, Au; графит, Cd, Mg. Наиболее активны смешанные катализаторы, например Pd со следами добавок Os.

При концентрации гидразина выше $0,5 \text{ М}$ при рабочих плотностях тока (около $0,1 \text{ А/см}^2$) концентрационная поляризация не имеет существенного значения.

7.3.2. Характеристики гидразино-кислородных (воздушных) ЭХГ

Суммарную реакцию в гидразино-кислородном ТЭ можно описать так:



со стандартной ЭДС 1,56 В.

Практически в зависимости от конструкции, характера электродов и условий работы ЭДС реального ТЭ лежит в пределах 0,8–1,20 В. Это объясняется следующими причинами:

- 1) разностью термодинамического и стационарного потенциалов гидразинового электрода;
- 2) то же кислородного электрода;
- 3) взаимодействием гидразина и кислорода на электродах ТЭ.

Поскольку кислород незначительно растворим в применяемых электролитах, его взаимодействие с гидразином на аноде невелико и его можно не принимать во внимание. Этого нельзя сказать о влиянии гидразина на кислородный (воздушный) катод. Взаимодействие гидразина на кислородном катоде обуславливает различные явления, снижающие характеристики ТЭ, а именно:

- 1) снижение напряжения ТЭ из-за сдвига потенциала катода в отрицательную сторону;
- 2) потери гидразина и кислорода;
- 3) образование дополнительной теплоты;
- 4) увеличение количеств выделяемых воды и азота, а в некоторых случаях появление аммиака.

При выборе материала катода необходимо применять такой материал, где скорость катодного восстановления кислорода должна быть по возможности высокой, а ско-

рость электроокисления гидразина — по возможности низкой. В качестве примера можно назвать катод из активированного угля.

Из наиболее известных разработок в области гидразино-кислородных ЭХГ являются: ЭХГ фирмы «Юнион карбайд» (США) мощностью 300–600 Вт с номинальным напряжением 28 В; ЭХГ фирмы «Электрик Пуа сторидж» с характеристиками 50 кг/кВт; ЭХГ фирмы «Аллис-Чалмерс» (США) мощностью 3–6 кВт; ЭХГ фирмы «Монсанто» мощностью до 40 кВт.

Разрабатываются также ЭХГ на основе системы гидразин — перекись водорода. В этом случае возможны два варианта: с непосредственным восстановлением перекиси водорода и ее предварительным разложением на воду и кислород. Образец гидразино-воздушного ЭХГ мощностью 60 Вт показан на рис. 7.1.

7.4. НЕКОТОРЫЕ ВОЗМОЖНЫЕ ОКИСЛИТЕЛИ: ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА, АЗОТНАЯ КИСЛОТА, ХЛОР, БРОМ

Перекись водорода можно использовать как непосредственно, так и получая из нее кислород (т. е. как удобный хранитель кислорода).

Таблица 7.3. Электрохимические характеристики некоторых окислителей

Вещество	Электрохимическая реакция	Стандартный потенциал ϵ , В	Электрохимический эквивалент, г/(А·ч)
Перекись водорода	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77	0,65
Азотная кислота	—	+0,96	0,79
Хлор	$\text{Cl}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{HCl}$	+1,35	1,33
Бром	—	+1,00	3,00

Большое значение имеет изучение перекиси водорода как промежуточного продукта при восстановлении кислорода (методика вращающегося дискового электрода с кольцом, предложенная и разработанная в СССР).

Применение азотной кислоты в качестве окислителя ограничено ее повышенной агрессивностью и различными путями течения электрохимических реакций. Бром и хлор — также сильные окислители с выгодными термо-

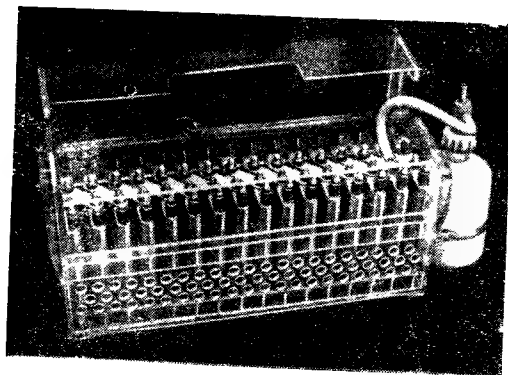


Рис. 7.1. Гидразино-воздушный ЭХГ мощностью 60 Вт.

динамическими и достигнутыми потенциалами, но их применение также ограничено из-за трудностей с конструктивными материалами ТЭ и ЭХГ.

7.5. НЕКОТОРЫЕ СПЕЦИАЛЬНЫЕ ТИПЫ ЭХГ:
ГАЛЛИЙ-КИСЛОРОД, ЦИНК-КИСЛОРОД, ЦИНК-ХЛОР,
АЛЮМИНИЙ-КИСЛОРОД, ВОДОРОД-ХЛОР (БРОМ)
И ДРУГИЕ

Перечисленные в названии параграфа виды топлив и окислителей в газовой или жидкой фазе (в том числе в виде, например, цинковой пасты) принципиально возможно непрерывно подавать в реакционное пространство и на этой основе создавать новые системы ЭХГ.

Однако по ряду причин (например, дороговизна галлия и других веществ) такие системы еще прорабатываются пока в лабораторных масштабах. Велики в отдельных случаях и конструктивные затруднения (например, при подаче в систему пасты из цинкового порошка) и регенерация электролита. К этому классу ЭХГ относится и амальгамно-кислородный источник тока (например, с амальгамой Na). Здесь дело дошло только до создания лабораторных установок из нескольких ТЭ.

7.6. ПРОБЛЕМА БИОХИМИЧЕСКИХ ТЭ И ИХ РАЗНОВИДНОСТИ

В последние годы в ряде стран начали заниматься так называемыми биохимическими ТЭ. Биохимические ТЭ представляют собой источники тока, в которых химическая энергия органических и некоторых неорганических веществ превращается в электрическую с помощью биохимических катализаторов (бактерий, ферментов).

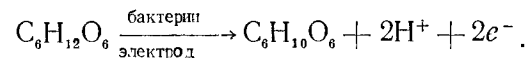
Различают биохимические ТЭ прямого и косвенного действия.

В ТЭ прямого действия электроды находятся в непосредственном контакте с биохимическими агентами и принимают участие в окислительно-восстановительных биохимических реакциях. Практически эти ЭХГ обладают малой мощностью, в 10—100 раз меньшей, чем у ЭХГ косвенного действия. Работа «прямого» биохимического ТЭ ограничена процессами взаимодействия между биокатализатором и электродом.

При косвенном действии биокатализаторов в электрохимическом процессе на электроде участвуют низкомолекулярные жидкие или газообразные продукты, образовавшиеся в результате разложения более высокомолекулярных органических соединений под влиянием микробов или ферментов в отдельном микробиологическом реакторе.

Принцип работы биохимических ТЭ прямого и косвенного действия можно схематически показать на примере окисления глюкозы.

В ТЭ прямого действия протекает следующая реакция:



В ТЭ косвенного действия процесс осуществляется в две стадии: биохимическую и электрохимическую. В результате биохимической реакции молекула глюкозы под влиянием специфических биокатализаторов подвергается дегидрогенизации, а образующийся водород электрохимически окисляется на электроде.

В последнее десятилетие исследования в области биохимических источников тока получили интенсивное развитие. Особые усилия направлены на использование дешевых и легкодоступных видов топлива для производства электрической энергии. Фирма «Электрон молекул ресерч» (США) изготовила экспериментальные образцы биохимических батарей для питания радиоаппаратуры. Разрабатываются и испытываются биохимические ТЭ, в которых используется такое сырье, как опилки, отходы крахмального производства и др. Весьма перспективны биохимические генераторы, перерабатывающие промышленные сточные воды с целью их очистки и производства электроэнергии. Разрабатываются также портативные биохимические ТЭ, для которых топливом служат трава, листья и разные природные продукты. Исследованы системы, предназначенные для обеспечения жизнедеятельности человека во время дальних космических полетов. В течение последних 5—6 лет начали появляться сообщения о биохимических ТЭ для питания электрической энергией стимуляторов сердечной деятельности и аппаратов «искусственное сердце» [7.1].

Известные биохимические ТЭ в зависимости от вида биокатализаторов и характера биохимических процессов можно условно разделить на две основные группы:

1) элементы, генерирующие электрический ток с участием бактерий;

2) элементы, генерирующие электрический ток с помощью ферментов, и комбинированные системы.

За рубежом уделяется большое внимание разработке биохимических ТЭ, в которых используется жизнедеятельность бактерий, живущих в морской воде.

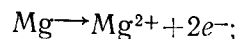
Описаны ТЭ, имеющие как растворимые, так и нерастворимые аноды. Растворимый анод может быть изготовлен из Mg, Al или Fe. В состав катода могут входить Fe, Ni, Sn, Pt, графит. Электролитом служит морская вода ($pH=7,5\div 8,3$), которая содержит в основном ионы хлоридов и сульфатов Na, K, Ca, и Mg. Используются также растворы в пресной воде хлоридов Na, K, Mg, нитрата Na и других солей ($pH=7\div 8$). Кислые растворы содержат сильно разбавленную серную кислоту.

Изучены различные бактерии, развивающиеся в морской воде. Одни организмы в процессе своего нормального развития выделяют водород, другие его расходуют. Некоторые виды бактерий выделяют или потребляют кислород, серные, углеродистые, азотные и другие соединения.

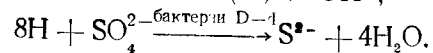
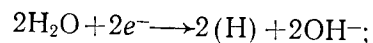
В зависимости от вида используемых бактерий или водорослей механизм процессов в описанных биоэлементах имеет различный характер. Так, описан ТЭ с растворимым магниевым анодом и стальным катодом, покрытым колонией бактерий *Desulfovibrio desulfuricans*. Электролитом служит морская вода с добавкой лактата Na для питания бактерий.

В этом ТЭ протекают следующие процессы:

на аноде

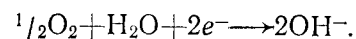


на катоде



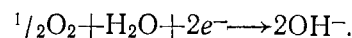
В катодном полуэлементе электрохимический процесс восстановления молекул воды в гидроксильные ионы и биохимический процесс превращения сульфатных ионов под действием бактерий протекают одновременно. Бактерии *Desulfovibrio desulfuricans*, восстанавливая в катодите ионы сульфата в ионы сульфида по биохимическому механизму, играют роль агентов переноса электронов на поверхность катода.

Если в катодит элемента с растворимым магниевым анодом вместо бактерий *Desulfovibrio desulfuricans* вводили организмы *Hydrogenomonas*, то на катоде восстанавливался кислород с образованием ионов гидроксила:

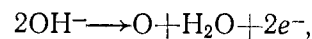


На катод в этом случае высаживали колонии бактерий *Hydrogenomonas* и водорослей *Chlorella pyrenoidosa*. Подкормкой для бактерий служили вещества, введенные в электролит или содержащиеся в морской воде.

Описан механизм работы биохимического ТЭ с нерасходуемыми электродами (металл и углерод). Оба электрода покрыты колониями бактерий для создания различных потенциалов. На анод наносят бактерии *Pseudomonas*, расходующие кислород, на катод — синезеленые водоросли *Chlorella*, выделяющие кислород. Росту этих водорослей благоприятствует солнечный свет. В таких ТЭ кислород воздуха, а также кислород, выделяемый бактериями или водорослями, восстанавливается на катоде до ионов гидроксила:

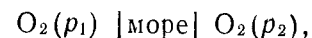


На аноде образуется кислород:



который поглощается аэробными бактериями.

Если кислород удаляется в молекулярном, а не в атомарном состоянии, то процесс будет соответствовать ТЭ с газовой концентрационной поляризацией. Кислород присутствует на обоих электродах с различными парциальными давлениями



где p_1 и p_2 — парциальные давления кислорода на поверхностях обоих электродов.

Элементы, работающие как концентрационные водородные, сходны с концентрационными кислородными. На катоде используются организмы, поглощающие водород, например *Desulfovibrio desulfuricans*, *Hydrogenomonas*. На анод наносят бактерии типа *Rhodospirillum rubrum*, эффективно выделяющие водород.

Кроме того, для генерации энергии можно сочетать два нерастворимых электрода с различными протекаю-

щими на них микробиологическими процессами. Интересны биохимические ТЭ, в которых на аноде окисляется водород, выделяемый микроорганизмами, а на катоде восстанавливается кислород, образующийся из водорослей *Chlorella pyrenoidosa*. Это водородно-кислородный ТЭ, в котором топливо (водород) выделяется из электролита под влиянием бактерий, окислителем может быть кислород воздуха.

Элементы описанных выше типов с морской водой в качестве электролита работали с плотностью тока $(0,15-1,25) \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$ при напряжении 0,8—0,95 В.

Биохимические ЭХГ на морской воде разрабатываются для питания электроэнергией маяков, морских буев, двигателей подводных лодок, торпед, судов.

Фирма «Мобил ойл корпорейшн» (США) разрабатывает биохимические ТЭ, в которых электрическая энергия получается за счет окисления углеводов и некоторых других органических соединений с участием бактерий.

В качестве топлива в биохимических ТЭ используются различные углеводороды в газообразном, жидком и твердом состояниях: метан, этан, пропан, бутан, бутилциклопентан, диметилциклогексан, амилциклогексан, различные окисленные и неокисленные углеводороды и другие соединения.

Электролитом служат растворы карбонатов, хлоридов, сульфатов, фосфатов, молибдатов К, Na, Mg, Fe. В простейшем случае электролит представляет собой 1—3%-ный водный раствор NaCl с pH=6—8. Постоянство значения pH достигается с помощью буферных растворов, например смеси K_2HPO_4 и KH_2PO_4 . Электролит является средой, в которой хорошо размножаются микробы. В качестве акцептора ионов водорода использован метиленовый синий.

Исследованы различные типы бактерий, такие как *Nocardia salmonicolor*, *Nocardia corollina*, *Pseudomonas methanica* и др.

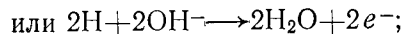
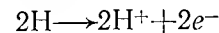
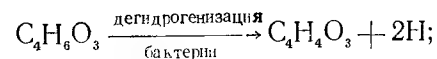
Окисление углеводов проводили в биохимическом ТЭ прямого действия. Элемент представляет собой сосуд, разделенный двумя мембранами на три части: анодный и катодный полуэлементы и сепараторную камеру. Анодный полуэлемент является анаэробной ячейкой, в которой расположены три ввода: для подачи культуры микробов, питательной среды для них, акцеп-

тора водорода и других необходимых добавок. Катодный полуэлемент имеет ввод для кислорода и катод. Сепараторное отделение содержит электролит, через который пропускают пузырьки азота, очищенного от кислорода. Он предотвращает попадание кислорода из катодного пространства в анаэробный анодный полуэлемент, содержащий культуру бактерий.

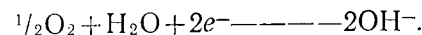
Анод изготовлен из никеля и платины, катод — воздушный.

Окисление углеводов в биохимических ТЭ происходит через дегидрогенизацию углеводородного топлива. В качестве примера можно привести следующие реакции:

на аноде



на катоде



Дегидрогенизация углеводов является биохимической реакцией, катализируемой бактериями типа *Nocardia*. Образующийся в результате метаболических превращений водород окисляется на аноде до ионного состояния или воды (в зависимости от pH электролита). Образующиеся на катоде гидроксильные ионы мигрируют из аэробного полуэлемента к аноду через электролит. Таким образом, токообразующая реакция в этом ТЭ аналогична электрохимическому процессу в водородно-кислородном ТЭ.

В зависимости от используемых в биохимическом элементе углеводов продукты их окисления могут представлять собой различные соединения, например, триглицериды пальмитиновой, стеариновой или олеиновой кислот, цетилпальмитаты, стеарилстеараты, полимеры типа полибетаоксибутирата и другие соединения. При окислении *n*-бутана в ТЭ с помощью бактерий *Nocardia salmonicolor* получен полимер полигидрооксибутират. Окисление этана с участием этих бактерий сопровождается образованием β -каротена. Напряжение ТЭ при токе 0,5 мА составляло 0,2 В. Характеристики ТЭ значительно улучшались при добавлении в оба по-

дуэлемента раствора феррицианида калия. Напряжение ТЭ при этом возрастало до 0,6 В при токе 4,5 мА.

Окисление углеводов проводили также в две стадии с участием двух различных видов бактерий. Так, этан первоначально был окислен в метанол под влиянием бактерий *Pseudomonas methanica*. Дальнейшее окисление метанола до CO_2 происходило с участием бактерий *Escherichia coli*. Таким образом, степень окисления органических веществ зависела от типа использованных бактерий.

Разработанные за рубежом биохимические ТЭ на углеводородах имеют электроды с высоким содержанием благородных металлов (платина, палладий, золото).

Дальнейшее усовершенствование биохимических ТЭ на углеводородах позволит создать дешевый источник энергии с использованием различных видов природных топлив.

В биохимических ТЭ используются активные биокатализаторы белковой природы, образующиеся в живых телах, — ферменты.

Ферменты оказывают специфическое действие на органические вещества, катализируя выделение низкомолекулярных электрохимически активных топлив. Например, мочевины разлагается ферментом уреазой с выделением аммиака. Аналогичное действие оказывает аспарагиназа на амиды, гуасаза — на гуанины и т. д. Фермент формикгидрогенилаза катализирует разложение муравьиной кислоты с выделением водорода.

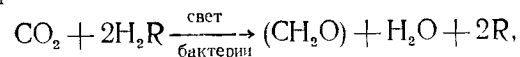
С помощью соответствующих ферментов в биохимических ТЭ могут быть окислены такие органические вещества, как сахар, крахмал, целлюлоза, аминокислоты, мочевины, углеводороды. Биокатализаторами окисления этих веществ служат организмы дрожжей, энзимы, амилазы, уреазы, диастазы.

Исследован (патент США) биохимический ТЭ, в котором электрическая энергия генерируется за счет окисления аммиака — продукта взаимодействия мочевины и фермента уреазы. Элемент состоит из анода, катода, пористого электролитоносителя, пропитанного электролитом, и электрохимически активного генератора топлива, состоящего из никелевой сетки или медной пластины, покрытой индием. Платинированный угольный электрод служит воздушным катодом. Пористый электролитоноситель, помещенный между электродами, пропитан

электролитной смесью: AgCl и KCl или AgCl и NH_4OH . Генератор топлива представляет собой пористую бумагу, пропитанную растворами мочевины и уреазы и прилегающую непосредственно к аноду. Образующийся в генераторе аммиак окисляется на аноде, а кислород воздуха восстанавливается на катоде.

Электродвижущая сила ТЭ 0,92 В. Элемент работал в течение 5 ч при токе 12 мА и напряжении 0,3 В. Если в качестве исходных органических веществ использовалась смесь крахмала и мочевины, окислявшихся под влиянием уреазы, то при напряжении 0,5 В ток увеличивался до 20 мА.

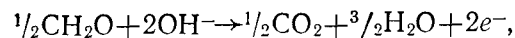
Некоторые биохимические реакции ускоряются под влиянием солнечной радиации. С помощью таких фотосинтетических реакций в биохимическом ТЭ достигнуто окисление некоторых органических веществ белковой природы типа экстракта протенна, пептона и других соединений (патент США). Биокатализатором окисления была смесь бактерий типа *Rhodospseudomonas spheroides*, *Rhodospirillum rubrum* с ферментами, содержащимися в экстракте дрожжей. Электролит содержал 1—10 г NaCl на 1000 cm^3 воды. Для ускорения биохимических превращений через анолит пропускали электромагнитное излучение с длиной волны от 400 до 780 нм. Катодом служил воздушный электрод. В анодном анаэробном полуэлементе происходят следующие процессы. Во время роста бактерий в среде экстракта дрожжей выделяются такие продукты метаболических превращений, как CO_2 и H_2O . Из углекислого газа в результате микробиологической фотосинтетической реакции образуется электрохимически активное топливо — формальдегид по уравнению



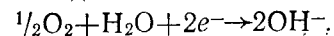
где R — остаток органической белковой молекулы, из которой удалены два атома водорода.

Таким образом, исходные белковые вещества подвергаются дегидрогенизации по биохимическому механизму.

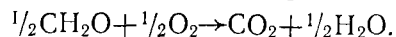
Формальдегид окисляется на аноде



а на катоде происходит восстановление кислорода [7.2]



Суммарная электрохимическая реакция

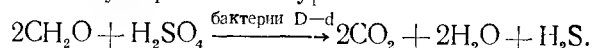


В результате электрохимического окисления формальдегида на аноде снова выделяется CO_2 , т. е. данный биохимический ТЭ является аналогом регенеративного ТЭ.

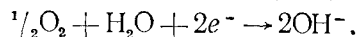
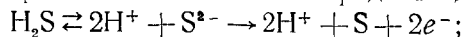
В исследованном биоэлементе получен ток до 30 мкА при напряжении 150 мВ, элемент работал непрерывно в течение 23 дней.

Изучалась также возможность окисления в биохимических ЭХГ некоторых природных топлив типа водорослей, грибов, различных отходов, а также чистых органических веществ. В «прямом» биохимическом ТЭ использовали анод из платиновой сетки, покрытой платиновой чернью, и воздушный катод из графита, активированный окислами серебра, кобальта и алюминия. Электролит содержал смесь солей ZnSO_4 , MnCl_2 , K_2MoO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Co}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4 , KNO_3 , KH_2PO_4 , CaCl_2 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Катализаторами биохимических реакций были бактерии *Desulfovibrio desulfuricans* в среде, содержащей экстракт дрожжей. Каталитическую смесь культуры бактерий и ферментов вносили в анолит.

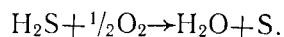
Принцип использования природных органических топлив в биохимическом ТЭ схематически показан на примере окисления формальдегида. В результате деятельности бактерий *Desulfovibrio desulfuricans* формальдегид окисляется до CO_2 и H_2O , сульфатные ионы восстанавливаются в сульфидные по уравнению



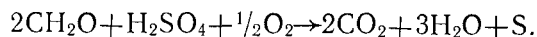
Образующийся при биохимических процессах сероводород окисляется на аноде до серы, а на катоде происходит электровосстановление кислорода воздуха



Полная электрохимическая реакция



Суммарная реакция



В биохимическом ТЭ, где электрический ток вырабатывался в результате окисления водорослей и грибов,

достигнута максимальная мощность $(13-16) \times 10^{-6}$ Вт/см² при плотности тока $(160-190) \times 10^{-6}$ А/см². Считается, что энергия, связанная с микробиологическими процессами, может быть наилучшим образом превращена в электрическую путем генерации топлива (водорода) в отдельном реакторе с последующим использованием его в водородно-кислородном ТЭ. Был разработан биохимический метод получения водорода, основанный на взаимодействии бактерий *Clostridium perfringens* и ферментов экстракта дрожжей в отдельном микробиологическом реакторе. Водород выделяется из реактора со скоростью около 10 л/ч.

Топливный элемент с ионообменной мембраной фирмы «Дженерал электрик компани», в котором в качестве топлива использовался водород, полученный микробиологическим способом, в качестве окислителя — кислород воздуха, имел плотность тока 0,018 А/см² при напряжении 0,78 В.

В биохимическом ТЭ прямого действия при том же составе среды и с теми же бактериями была получена плотность тока $0,1 \cdot 10^{-3}$ А/см² при напряжении 0,3 В.

Таким образом, по электрическим характеристикам водородно-кислородный ТЭ с ИОМ в 100—500 раз превосходит биохимический ТЭ прямого действия.

Топливные элементы для питания стимуляторов сердечной деятельности и искусственного сердца находятся в настоящее время в стадии разработки и экспериментальной проверки на животных [7.3].

Подсчитано, что для питания электронных стимуляторов необходима мощность от 50 до 250 мкВт, т. е. от 0,4 до 2,2 Вт·ч в год. Аппарат «искусственное сердце» требует значительно больших энергетических затрат — от 20 до 30 Вт, или 15—22 кВт·ч в месяц.

Разрабатываются ТЭ для стимуляторов сердечной деятельности и искусственного сердца, в которых электрическая энергия генерируется за счет окисления глюкозы, содержащейся в крови. Элемент состоит из анода, катода и ИОМ в качестве электролита. Мембрана приведена в равновесие с плазмой крови. Известно, что кровь нормального человека имеет рН=7,4, т. е. является слабощелочной жидкостью. Близкий к солевому составу крови раствор электролита содержит: 9 г NaCl; 0,42 г KCl; 0,24 г CaCl₂; 0,2 г NaHCO₃; 2 г глюкозы (C₆H₁₂O₆) на литр воды, при этом рН крови поддержи-

вастью примерно постоянным за счет буферных свойств NaHCO_3 .

Компоненты крови содержат вещества, которые могут быть использованы в качестве активных материалов или их переносчиков для отрицательного и положительного электродов ТЭ, а также в качестве электролита.

Содержащаяся в крови глюкоза в миниатюрном биохимическом реакторе, примыкающем к аноду, превращается в D-глюконовую кислоту и водород. При этом в качестве промежуточного продукта образуется лактон. Выделяющийся из глюкозы водород окисляется на водородном электроде. Образующиеся ионы водорода диффундируют через мембранный электролит к кислородному электроду, где окисляются с образованием воды. В качестве катализаторов водородного электрода используют платину или платино-родиевый сплав.

Для отбора глюкозы из крови используется мембранный фильтр, задерживающий кровяные тельца и высокомолекулярные соединения, в то время как вода с растворенными в ней минеральными солями и глюкозой беспрепятственно попадает в ТЭ. Расчеты показали, что такая мембрана должна иметь пористость около 50%, толщину $2,2 \cdot 10^{-4}$ см и размер пор 2 нм. Анодный процесс ограничен из-за малого (0,2%) содержания глюкозы в крови, что быстро приводит к концентрационной поляризации.

Катодная реакция изучалась в нескольких направлениях. В частности, исследовалась возможность использования гемоглобина крови, содержащего красящее вещество гематин, в качестве переносчика кислорода. В некоторых случаях для этого процесса применялись специальные катализаторы восстановления кислорода. Хороший результат показал катализатор на основе Pt, осажденной на MoO_2 . В качестве катода также может быть использован обычный воздушный электрод с известными катализаторами. В обоих случаях процесс осложняется малым содержанием кислорода в крови и наличием в ней ионов Cl^- . Помимо низкой концентрации реагентов, использование плазмы крови в ТЭ ограничено высокой вязкостью крови и недостаточными ее буферными свойствами.

Для ускорения катодной и анодных реакций в ТЭ описанного типа использовались также катализаторы на основе энзимов, ферментов и хелатных соединений.

На моделях подобных ТЭ получены плотности тока 10^{-3} А/см² при напряжении 0,5 В и температуре 36,6°C.

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

СИСТЕМЫ ХРАНЕНИЯ И ПОДГОТОВКИ РЕАГЕНТОВ (СХПР)

8.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СХПР

В предыдущих главах были рассмотрены проблемы создания собственно ЭХГ. Как отмечалось, одно из принципиальных отличий ЭХГ от гальванических элементов и аккумуляторных батарей состоит в том, что активные вещества — топливо и окислитель не заложены в источнике, а подводятся непрерывно к электродам извне в течение всего периода работы генератора. Поэтому обязательной составной частью любого типа ЭУ на основе ЭХГ является система хранения и подготовки реагентов.

Эти системы могут быть классифицированы следующим образом:

1. *СХПР с газообразными реагентами*, в которых топливо и окислитель хранятся в виде сжатых газов и подаются непосредственно в ЭХГ.

2. *СХПР с криогенными реагентами*, в которых топливо и окислитель хранятся в охлажденном состоянии и перед подачей в ЭХГ газифицируются.

3. *СХПР с реагентами в химически связанном состоянии*, в которых топливо и окислитель хранятся в виде жидких или твердых водородсодержащих (кислородсодержащих) соединений и перед подачей в ЭХГ из них предварительно выделяется чистый водород (кислород) путем соответствующего химического процесса.

Несколько особняком стоит в этой классификации СХП водорода, в которой он предварительно сорбирован некоторыми интерметаллическими соединениями и выделяется в газообразном состоянии при их дегидрировании.

В схемно-конструктивном отношении наиболее простой является СХПР с газообразными реагентами, так как они хранятся в готовом к подаче в ЭХГ виде. Такая СХПР, в принципе, состоит из баллонов высокого давления (15—50 МПа) и системы редуцирования.

Наиболее существенным недостатком, ограничивающим применение баллонной системы хранения, является большая относительная масса металлических баллонов

Таблица 8.1. Массо-габаритные характеристики баллонов

Тип и материал баллонов	ГССТ	Давление, МПа
Б-150 (из углеродистой стали)	ГОСТ 949-73	15
Б-200 (из углеродистой стали)	ГОСТ 949-73	20
Б-150Л (из легированной стали)	ГОСТ 949-73	15
Б-200Л (из легированной стали)	ГОСТ 949-73	20
Б-320Л (из легированной стали)	ГОСТ 12247-66	32
Б-400Л (из легированной стали)	ГОСТ 12247-66	40
Б-500 (из стали 20ХНГФА, армированные стеклопластиком)	ТУ ВНИТИ 861-69	50

на 1 м³ газа. По этой причине для большинства задач стандартные баллоны не подходят.

В настоящее время как в нашей стране, так и за рубежом имеются облегченные баллоны на 30—50 МПа, которые могут быть использованы для хранения реагентов. Они изготавливаются из специальных легированных сталей с высоким пределом прочности и армированы стекловолокном. Стекловолокно имеет значительно большее сопротивление на разрыв, чем сталь, поэтому удается получить более прочный и легкий корпус.

Очевидно, что с повышением давления снижается объем баллонов. Однако повышение давления сильно усложняет их заправку газом (требуются специальные компрессорные станции), усложняется транспортировка, снижаются сроки хранения заправленных баллонов и, следовательно, ухудшаются технические свойства всей энергоустановки.

В табл. 8.1 приведены характеристики отечественных баллонов высокого давления при значениях удельного расхода в ЭХГ кислорода 0,4 кг/(кВт·ч) и удельного расхода водорода 0,05 кг/(кВт·ч).

Наиболее компактна и схемно достаточно проста СХПР с криогенным хранением реагентов — криостат и система газификации (рис. 8.1); однако в этом варианте возникает проблема удержания реагентов в сжиженном состоянии при длительном хранении для предотвращения потерь реагента.

Основное преимущество этого способа хранения перед баллонным — небольшая масса. Газы в сжиженном состоянии имеют максимальную объемную плотность, однако необходимость мощной теплоизоляции и газовой «подушки» над жидкостью резко снижает объемные характеристики. В то время как массовые характеристики

Вместимость, л	Отношение массы баллона к объему газа, кг/м ³	Массо-габаритные характеристики баллонов			
		для Н ₂		для О ₂	
		кг/кВт·ч	л/кВт·ч	кг/кВт·ч	л/кВт·ч
0,4—50	13,3—9,5	7,3—5,42	3,74	3,6—2,7	1,87
0,4—50	12,5—9,3	7,0—5,2	2,8	3,5—2,6	1,4
0,4—50	10—8,35	5,6—4,68	3,74	2,8—2,34	1,87
0,4—50	8,75—6,25	4,9—3,5	2,8	2,4—1,75	1,4
80—1000	7—6,5	3,92—3,64	1,75	1,96—1,83	0,875
80—1000	7—6,5	3,92—3,64	1,4	1,96—1,83	0,7
0,4—8	4,2—3,0	2,35—1,68	1,12	1,17—0,84	0,56

могут быть в 2—3 раза лучше, чем у баллонов, их объемные близки к характеристикам баллонов (табл. 8.2) и даже несколько ниже.

Существенным недостатком криогенной системы являются потери газа на испарение вследствие неизбежного теплопритока, составляющие в зависимости от конструкции криостата 1—2% общей массы газа в сутки. Поэтому криогенный способ хранения используется в ЭУ, в которых по условиям эксплуатации СХПР могут быть заправлены непосредственно перед началом работы, а длительность непрерывной работы составляет несколько сотен часов, для которых существенную роль играет незначительная масса (например, космических аппаратах), или в мощных ЭУ, часть энергии которых можно затратить на охлаждение испаряющихся газов (например, на подводных лодках).

Более сложные системы представляют собой СХПР с реагентами в химически связанном состоянии, вклю-

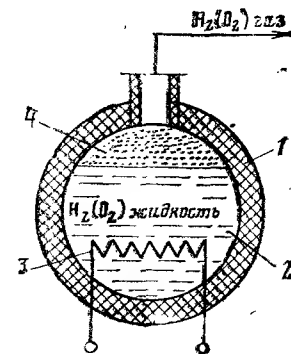


Рис. 8.1. Схема криогенного хранения реагентов.

1 — теплоизоляция; 2 — сжиженный газ; 3 — нагреватель; 4 — газовая подушка.

Таблица 8.2. Массовые и объемные характеристики криогенного хранения реагентов

Тип хранилища сжиженных газов	Вместимость, л	Отношение массы хранилища к объему газа, кг/м³	Массо-габаритные характеристики хранилища			
			для H ₂		для O ₂	
			кг кВт·ч	л кВт·ч	кг кВт·ч	л кВт·ч
КПЖ-30А	28	2,4	1,37	4,18	1,07	2,12

чающие хранилища исходных соединений, реакторы, в которых реализуется разложение этих соединений на рабочий реагент (например, водород, кислород) и остаточный продукт, а также, при необходимости, агрегаты (узлы) очистки реагента от примесей, образующихся в результате процесса разложения. Такие СХПР применяются в автономных ЭУ, в которых невозможно или нецелесообразно по эксплуатационным условиям использовать СХПР с газообразными или криогенными реагентами.

Водород и кислород в химически связанном состоянии находятся в огромном количестве неорганических и органических соединений. Однако лишь некоторые из них являются источниками чистых газов, выделяющихся при взаимодействии с другими веществами или при относительно небольших затратах энергии.

Исходными веществами являются в основном широко распространенные, достаточно дешевые, пригодные для длительного хранения и транспортировки вещества, которые дают возможность получать чистые, пригодные к использованию в ЭХГ газы наиболее простыми технологическими средствами, не требующими значительных энергозатрат и чрезмерно высоких параметров (температур, давлений).

Исходные соединения могут быть газообразными, жидкими или твердыми.

Процессы получения газов можно подразделить на две группы:

1) происходящие под воздействием тепла и катализатора;

2) требующие взаимодействия с другими веществами при нормальной или повышенной температуре.

К первой группе относятся процессы получения водорода диссоциацией аммиака, получение кислорода

разложением хлоратов и перхлоратов щелочных металлов или разложением перекиси водорода.

Ко второй группе относятся процессы конверсии бензина и метанола, гидролиз гидридов металлов, гидролиз надперекисных соединений.

8.2. ПОЛУЧЕНИЕ РЕАГЕНТОВ ИЗ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

8.2.1. Получение водорода диссоциацией аммиака

Аммиак имеет высокое содержание водорода — 0,176 кг на 1 кг NH₃. Промышленное производство аммиака составляет миллионы тонн в год при относительно невысокой стоимости (около 100 руб за тонну). Состав жидкого синтетического аммиака регламентирован и позволяет осуществлять его диссоциацию без предварительной очистки, а продукты диссоциации направлять непосредственно в ЭХГ.

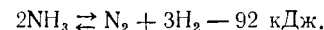
Система хранения жидкого аммиака является менее металлоемкой, чем СХПР сжатого водорода (баллон жидкого аммиака эквивалентен восьми баллонам сжатого водорода), и более удобной для транспортировки. Соотношение массы тары к массе водорода в аммиаке составляет 10:1, в то время как для баллонного водорода оно составляет 100:1. Ввиду низкого давления насыщенных паров аммиак весьма удобно хранить и транспортировать обычными видами транспорта.

Давление насыщенных паров аммиака:

Температура, °С	—50	—30	0	+20	+50	+70
Давление, МПа	0,039	0,117	0,423	0,845	2,01	3,38

Впервые реакция разложения аммиака в присутствии железа была открыта в начале XIX в. Впоследствии значительное внимание было уделено реакции синтеза аммиака из-за ее большого значения в проблеме связывания атмосферного азота, а реакция диссоциации аммиака была изучена гораздо меньше.

Разложение аммиака начинается при 270°C, а при температуре выше 900°C аммиак практически разлагается полностью. Реакция диссоциации протекает с поглощением теплоты и идет по уравнению



Полнота реакции диссоциации аммиака зависит от температуры, давления и типа катализатора.

Зависимость константы равновесия реакции диссоциации аммиака от температуры выражается уравнением

$$\lg K_p = \frac{-4780}{T} + 3,52 \lg T + 0,8.$$

С ростом температуры степень диссоциации аммиака возрастает. Влияние температуры на степень диссоциации аммиака приведено в табл. 8.3.

Влияние давления при различных температурах на равновесное содержание аммиака приведено на рис. 8.2.

Таблица 8.3. Влияние температуры на степень диссоциации аммиака

Температура, °C	Равновесный состав. % (об.)		
	NH ₃	H ₂	N ₂
270	98,51	1,12	0,37
325	8,72	68,46	22,82
625	0,21	74,84	24,95
925	0,024	75,0	25,0

Для проведения процесса диссоциации аммиака с большой степенью разложения при значительных расходах до 0,6 м³·с⁻¹ наиболее пригодны железные промотированные катализаторы синтеза аммиака, показывающие высокую активность при 400—600 °C. Из них наиболее активны и термостойки катализаторы марок ТК и СА; разложение аммиака на них идет с заметной скоростью уже при

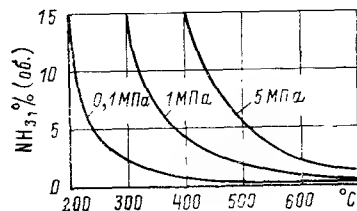
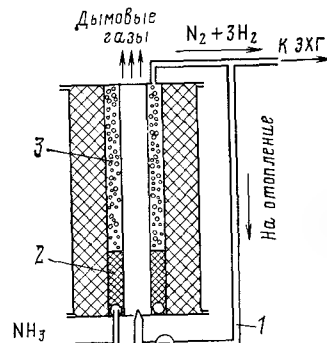


Рис. 8.2. Равновесные концентрации аммиака в зависимости от давления при различных температурах.

Рис. 8.3. Схема диссоциатора аммиака с газовым обогревом.



400 °C. Следует отметить, однако, что ни один из промышленных катализаторов, применяемых в процессе синтеза аммиака, не является оптимальным для процесса диссоциации [8.1].

На рис. 8.3 приведена наиболее простая конструкция диссоциатора, обогреваемого продуктами горения диссоциированного аммиака.

Горелка 1 дает диффузионный факел, что позволяет осуществить более или менее равномерный подвод тепла к кольцевому пространству, заполненному в самой горячей, нижней части инертной насадкой 2. Выше нее расположен катализатор диссоциации 3.

Компактный диссоциатор, разработанный в Институте газа АН УССР (рис. 8.4), работает следующим образом. Газообразный аммиак перегревается в змеевике 3 и направляется в коллекторы двух катализаторных коробок 2, заполненных катализатором ГК-1. Внизу расположена кольцевая диффузионная горелка 1, работающая на диссоциированном газе.

Экономичность работы диссоциатора характеризует термический КПД

$$\eta_t = Q_{H_2} / Q_r,$$

где Q_{H_2} — теплота сгорания полученного чистого водорода; Q_r — теплота сгорания затраченного исходного горючего.

При наиболее благоприятных режимах работы максимальный КПД достигает 70%.

Принципиальная схема получения водорода диссоциацией аммиака представлена на рис. 8.5.

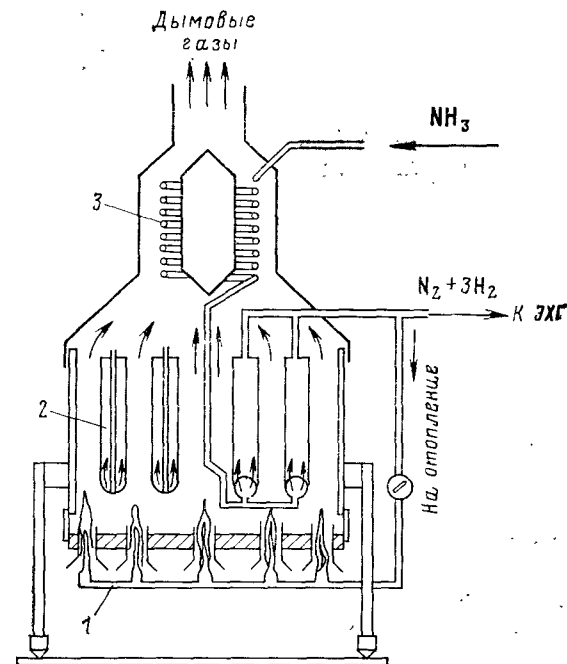


Рис. 8.4. Схема аммиачного генератора водорода конструкции Института газа АН УССР.

Аммиак из баллона 1 через вентиль 2 поступает в испаритель-утилизатор тепла 3, затем в перегреватель 4 и далее в диссоциатор 5, где на катализаторе при 550—600 °C происходит разложение аммиака на азотно-водородную смесь. После диссоциатора азотно-водородная смесь разделяется на два потока — один на горелку для отопления, другой к ЭХГ.

8.2.2. Получение водорода конверсией метанола

Метанол (CH₃OH), в обычных условиях представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с запахом, подобным запаху этило-

вого спирта. Ядовит, поэтому предельно допустимая концентрация метанола в воздухе производственных помещений 50 мг/м³. Метанол имеет достаточно высокое содержание водорода — 0,125 кг на 1 кг CH₃OH. Промышленное производство метанола составляет миллионы тонн в год. Транспортировка и хранение метанола не требуют особых условий, однако должны соблюдаться соответствующие правила хранения и обращения. Отечественная промышленность производит метанол различного качества в зависимости от содержания примесей. Так, одна из модификаций метанола содержит

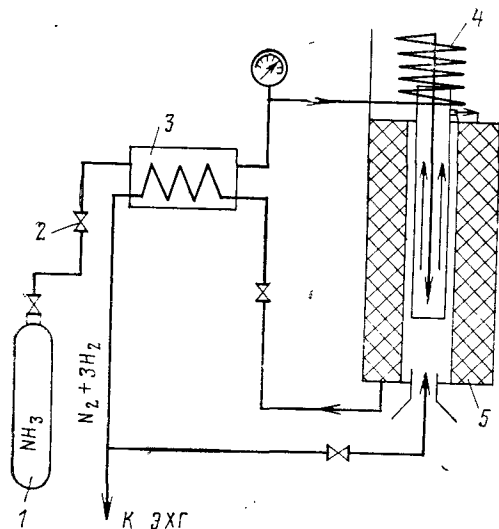
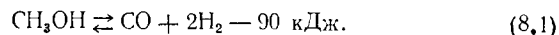
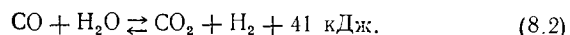


Рис. 8.5. Принципиальная схема получения водорода диссоциацией аммиака.

серы не более 0,002, железа не более 0,01, альдегидов и кетонов не более 0,07% и пригодна для получения водорода без предварительной очистки. Цена метанола около 100 руб за тонну. Технологический процесс — одноступенчатая паровая каталитическая конверсия; при этом выход водорода составляет 0,185 кг на 1 кг CH₃OH. На катализаторе при 200—400°C метанол разлагается по следующей реакции:



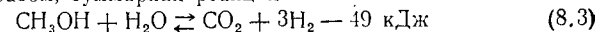
В случае разложения водного раствора метанола одновременно идет также реакции конверсии СО водяным паром



Изменением концентрации метанола в исходном растворе можно получить конвертированный газ с любым соотношением СО/СО₂. В том случае, когда целевым продуктом реакции является водород, целесообразно перерабатывать именно водный раствор метанола:

концентрация водорода получается больше, а расход теплоты на единицу образующегося водорода на 31,8% меньше (с учетом теплоты испарения исходных веществ).

Таким образом, суммарная реакция

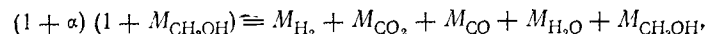


эндотермична и для осуществления ее требуется подвод теплоты извне.

Для вычисления константы равновесия реакции (8.3) можно пользоваться уравнением

$$\lg K_p = \frac{2217,5}{T} + 0,297 \lg T + 0,3529 \cdot 10^{-3} T - 0,0508 \cdot 10^{-6} T^2 - 3,26.$$

Реакция (8.1) является обратной реакцией синтеза метанола, который подробно исследован и широко применяется в промышленности. В результате каталитического процесса конверсии образуется газовая смесь, состоящая в основном из водорода, углекислого газа и окиси углерода. Так как эти примеси недопустимы для ЭХГ со щелочным электролитом, необходима стадия очистки водорода. Параметры процесса конверсии метанола в системе подготовки топлива для ЭХГ со щелочным электролитом составляют по давлению до 10 МПа и по температуре 200—400°C. При этом давление определяется характером процесса последующей очистки конвертированного газа, а температура — активностью современных катализаторов. Если принять допущение о том, что реакционная смесь идеальна, т. е. подчиняется уравнениям состояния идеального газа, то равновесный состав смеси может быть рассчитан сравнительно просто. При этом методика расчета состоит в следующем. Расчетное уравнение реакции на 1 моль прореагировавшего метанола можно записать в виде



где M_i — число молей соответствующих компонентов; α — молярное соотношение вода : метанол в исходной смеси.

Указанная система пяти уравнений, приведенная к виду, удобному для практического использования, имеет вид

$$M_{\text{H}_2} = 2 + M_{\text{CO}};$$

$$M_{\text{CO}_2} = 1 - M_{\text{CO}};$$

$$M_{\text{CO}} = \frac{M_{\text{CH}_3\text{OH}} [3 + \alpha + (\alpha + 1) M_{\text{CH}_3\text{OH}}]^2}{M_{\text{H}_2} K_{f_1}};$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2} M_{\text{CO}_2}}{K_{f_2} M_{\text{CO}}};$$

$$M_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{CO}_2} - \alpha}{\alpha},$$

где K_{f_1} , K_{f_2} — коэффициенты летучестей чистого вещества и метанола.

На рис. 8.6 показаны изменения концентраций всех компонентов конвертированного газа в зависимости от температуры при постоянных давлении и соотношении вода:метанол в исходном растворе.

Сравнение характера изменения концентраций говорит о следующем. Равновесное количество метанола падает с температурой, вызывая рост концентрации водорода. Концентрация СО непрерывно растет, что объясняется смещением равновесия реакции водяного газа в сторону исходных продуктов (СО и H_2O). Это смещение таково, что вызывает даже некоторое падение концентрации водорода и заметное снижение концентрации CO_2 , несмотря на увеличивающуюся степень конверсии. Содержание водяного пара во влажном

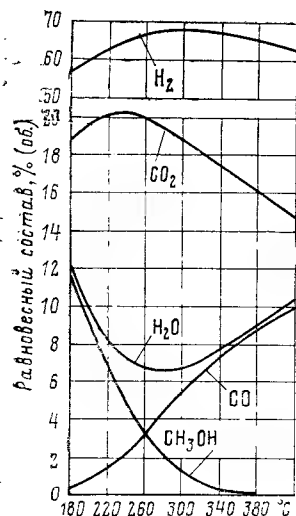


Рис. 8.6. Равновесный состав конвертированного газа при $p = 4$ МПа и $\alpha = 1$.

газе имеет ярко выраженный минимум в том месте, где степень конверсии уже высока, а влияние реакции водяного газа еще не начало сказываться. Данная картина является характерной и наблюдается также при любых других расчетных давлениях.

Для паровой конверсии метанола важной характеристикой является содержание окиси углерода в конвертированном газе. Наличие СО в газе свидетельствует о неполноте реакции конверсии. С точки зрения максимального использования топлива наличие как СО, так и CH_3OH в конвертированном газе нежелательно. В связи с этим оптимальные режимы работы лежат там, где степень конверсии высока, но не настолько, чтобы выход водорода уменьшался за счет образования окиси углерода.

Условия проведения процесса конверсии метанола и требования к степени его совершенства зависят от выбранной системы очистки

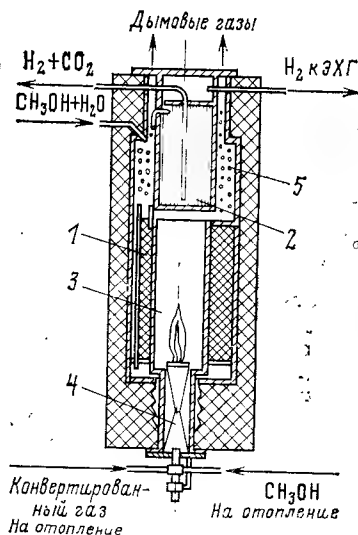


Рис. 8.7. Схема метанольного генератора водорода с газовым обогревом.

водорода. При поглотительных (сорбционных) системах очистки практически весь водород, содержащийся в продуктах конверсии, поступает к потребителю. Конверсия и термическая регенерация поглотителя (если она имеется) осуществляются за счет сжигания в топке необходимого количества исходного топлива. При диффузионной очистке газа на палладиево-серебряном отделителе водорода теплота для конверсии получается при сжигании остаточного газа, не прошедшего через мембраны отделителя.

Для ЭХГ с кислым электролитом наличие СО и CO_2 не критично, и процесс конверсии может вестись на существенно низкие параметры.

Из-за отсутствия специальных катализаторов конверсии метанола в процессе могут быть использованы промышленные катализаторы синтеза этого продукта, а также низкотемпературные катализаторы конверсии окиси углерода, основными компонентами которых являются медь, цинк, хром. Катализаторы этого типа (марки НТК) представляют особый интерес, так как являются низкотемпературными и обеспечивают получение конвертированного газа с минимальным содержанием окиси углерода, что имеет существенное значение при любых методах газоочистки. Исследованиями установлено, что высокая каталитическая активность этих катализаторов обусловлена наличием в них меди. Такие катализаторы активны при 200—300 °C, давлении до 15 МПа и расходе 0,08—0,8 м³/с.

При конверсии окиси углерода ее остаточное содержание в газе достигает 0,3% (об.) и менее. Допустимая концентрация сернистых соединений в газе, поступающем на катализатор, составляет 0,1—1 мг/м³. Срок службы катализатора в промышленности более двух лет.

Компактный метанольный генератор водорода, работающий под давлением до 2 МПа, показан на рис. 8.7. Сырьем для него служит стехиометрический водный раствор метанола, а также неразбавленный метанол (для обогрева генератора во время пуска). Раствор метанола подается в верхнюю часть генератора в пароперегреватель 5 и распределяется в реакторе 1, заполненном цинк-хром-медным катализатором НТК-2. Обогрев топочной камеры 3 производится с помощью комбинированной газо-жидкостной инжекционной горелки 4. Очистка водорода происходит в диффузионном отделителе водорода 2 трубчатой конструкции на основе сплава Pd—Ag.

Коэффициент полезного действия генератора водорода определяется как отношение теплоты сгорания полученного чистого водорода к теплоте сгорания израсходованного метанола:

$$\eta_t = \frac{Q_{H_2}}{Q_{CH_3OH}} = 65 \div 70\%.$$

Принципиальная схема получения водорода конверсией метанола представлена на рис. 8.8.

Водный раствор метанола из емкости 1 подается на подогрев и испарение в теплообменник 2 и далее в пароперегреватель 3. Из пароперегревателя перегретый пар поступает в конверсионные камеры реактора 4, где на катализаторе при 250—300 °C осуществляется процесс паровой конверсии с образованием газовой смеси, состоящей в основном из водорода (около 72%), углекислого газа (около 23%) и окиси углерода (около 2%). Из реактора конвертированный влажный газ поступает на мембраны диффузионного отде-

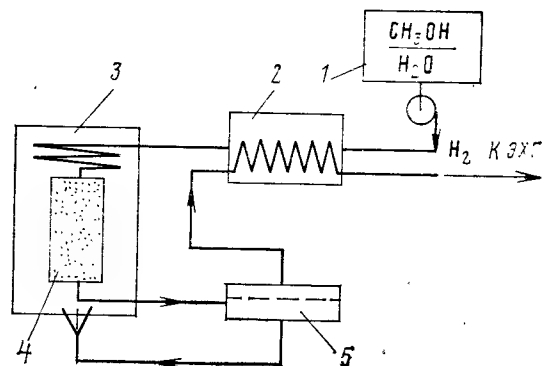


Рис. 8.8. Принципиальная схема получения водорода конверсией метанола.

лителя водорода 5, где происходит очистка водорода от примесей. Чистый водород потребляется в ЭХГ, а остаточный газ, не прошедший через мембраны отделителя, расходуется на отопление реактора.

8.2.3. Получение водорода из жидких углеводородов

Для получения водорода могут быть использованы как газообразные, так и жидкие углеводороды. В принципе водородсодержащий газ может быть получен из любых нефтепродуктов, включая сырую нефть. Но тяжелые нефтепродукты (дизельное топливо, мазут и т. д.) содержат относительно мало водорода и обладают повышенной сернистостью и коксуетостью. Это резко усложняет технологию их газификации с помощью каталитических процессов. Поэтому представляется целесообразным ориентировать генераторы водорода на использование в качестве сырья легких бензиновых фракций, не требующих громоздких емкостей для их хранения, неизбежных в случае переработки с этой целью газообразных углеводородов.

Если в качестве сырья использовать жидкие углеводороды, то они должны содержать не более 12% ароматических углеводородов, менее 1% ненасыщенных и не более 0,001% серы. Такие требования к сырью предъявляются в связи с тем, что при температурах конверсии олефиновые и ароматические углеводороды способны разлагаться ввиду их термической нестойкости с образованием углерода, что приводит к дезактивации катализатора. Поскольку технологическая схема конверсии жидких углеводородов должна учитывать химический состав исходного сырья, целесообразно дать краткую характеристику различных бензинов, которые могут использоваться для целей получения водорода.

В автомобильном бензине марок А-72, А-76 общее количество углеводородов алканового ряда колеблется в широких пределах — от 30 до 60% в зависимости от места добычи и способа переработки нефти. Наличие повышенного количества непредельных угле-

водородов в крекинг-бензине (а таковы все автомобильные бензины в СССР) делает его малостабильным и склонным к смолообразованию, что ведет к осмолению проходных сечений арматуры и трубопроводов. Содержит значительное количество серы — 0,12%.

У бензина авиационной марки Б-70 прямой гонки с добавками изопарафиновых и ароматических высокооктановых компонентов фракционный состав широк (температура начала перегонки более 40°C, конца перегонки более 180°C). Допускает в своем составе наличие смол до 2%. Содержание серы 0,05%, что несколько ниже, чем в автомобильных бензинах.

Автомобильные и авиационные бензины, а также бензины-растворители содержат разное, но относительно большое количество серы (от 0,05 до 0,12%), что существенно усложняет технологию процесса. В связи с этим перед конверсией должна быть произведена тщательная очистка последнего от серы. Поэтому при решении задачи получения водорода из бензина возникает необходимость подобрать такой вид углеводородного сырья, который содержал бы ничтожные количества серы (до полного отсутствия), выпускался промышленностью стабильно в необходимых масштабах и с определенными характеристиками согласно утвержденным ТУ.

Таким видом сырья является бензин-рафинат (иафта), получающийся в производстве ароматических углеводородов методом платформинга бензиновых фракций.

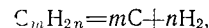
Нефтеперерабатывающая промышленность располагает значительными ресурсами бензина-рафината. В настоящее время ресурсы этого продукта превышают 1 млн. т в год.

Физико-химические свойства нафты

Плотность при 20° С, кг/м³	660—690
Температура начала перегонки, °С	50
Температура конца перегонки, °С	150
Углеводородный состав, %:	
парафиновые	85,0—93,0
нафтеновые	4,0—10
ароматические	5
непредельные	0,2
Соотношение С Н	5,1—5,5
Высшая удельная теплота сгорания, кДж/кг	46 000—48 000
Содержание свинца, мг/кг	0,3
Содержание хлора, мг/кг	0,2
Содержание серы, %	0,0001—0,0005

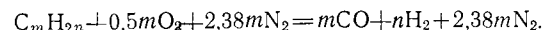
Известен ряд способов получения водорода из жидких углеводородов, в том числе и из бензина: термическое разложение, частичное окисление кислородом и конверсия с водяным паром.

Термическое разложение бензина основано на реакции



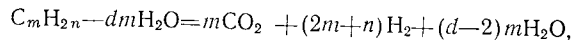
протекающей при 1200°C и выше без катализатора. Термическое разложение позволяет получить водород в одну ступень, но связано с образованием значительного количества сажи и характеризуется малым выходом целевого продукта.

Частичное окисление бензина кислородом воздуха протекает при температуре более 1200°C по следующей приближенной реакции:



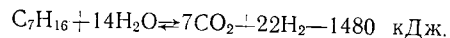
Для этого способа характерно низкое содержание водорода в отходящем газе, обусловленное наличием большого количества азота, поступающего в реактор с воздухом.

Наиболее перспективным способом получения водорода из углеводородного сырья является паровая каталитическая конверсия бензина. Конверсия бензина с водяным паром в идеальном случае выражается реакцией



где $d \geq 2$ — коэффициент избытка воды, т. е. количество молей воды, приходящихся на 1 моль углерода.

Для бензина $n = m = 7$, тогда



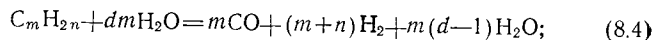
При идеальном протекании реакции и $d = 2$ содержание водорода достигает 75%. В реальных условиях коэффициент избытка воды всегда больше двух и наряду с основной реакцией протекают побочные реакции с образованием окиси углерода и метана, вследствие чего содержание водорода в продуктах конверсии бензина достигает 50–55%, что заметно ниже идеального предела. Выход водорода при этом 0,35–0,38 кг на 1 кг бензина.

Одноступенчатая паровая конверсия бензина осуществляется при 750–850 °С и значительном избытке водяного пара ($d = 4 \div 6$).

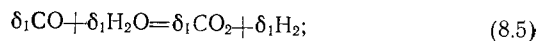
Двухступенчатая схема отличается от одноступенчатой дополнительной ступенью конверсии окиси углерода при 500 °С, что улучшает условия работы диффузионного отделителя водорода. Конечные результаты одноступенчатой и двухступенчатой конверсий одинаковы.

В основу расчета равновесного состава продуктов конверсии бензина может быть положен метод, согласно которому действительный процесс конверсии представляется как результат действия трех составляющих реакций:

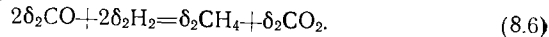
конверсии углеводородов



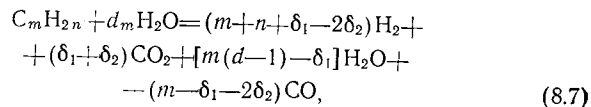
конверсии окиси углерода



метанирования



Тогда суммарная реакция конверсии бензина



где d — коэффициент избытка воды; δ_1 и δ_2 — молярные коэффициенты.

Определение молярных коэффициентов δ_1 и δ_2 может быть проведено на основе уравнений действующих масс для составляющих реакций (8.5) и (8.6). Известно, что равновесный состав продуктов конверсии углеводородов мало зависит от молекулярного состава, т. е. от числа $m = 6 \div 11$. Вместе с тем установлено, что вследствие постоянства элементарного состава бензинов для них сохраняется примерно постоянным отношение $n/m \approx 1,06$.

На рис. 8.9–8.12 показаны номограммы, связывающие равновесную концентрацию H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , температуру, давление и молекулярное отношение пар: углерод для процесса переработки бензина-рафината (нафты).

Термодинамически возможная концентрация водорода при температуре 800 °С, давлении 1,2 МПа и молярном отношении пар: углерод 2–6 составляет 60–70% и более.

На рис. 8.13 показаны границы выделения углерода как функции минимальных отношений пар: углерод в зависимости от температуры и давления для процесса переработки нафты и метана. При давлении 1,2 МПа и 800 °С минимальное молярное отношение пар: углерод равно примерно 1,2.

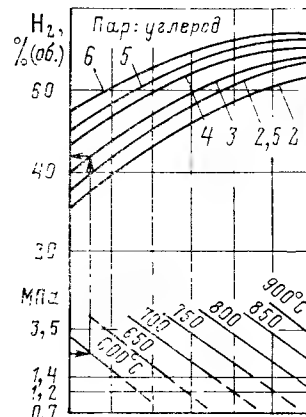


Рис. 8.9. Номограмма для определения равновесной концентрации водорода в функции температуры, давления и отношения пар: углерод.

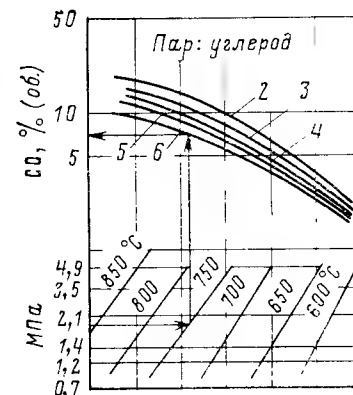


Рис. 8.10. Номограмма для определения равновесной концентрации окиси углерода в функции температуры, давления и отношения пар: углерод.

Экономичность работы генератора водорода характеризует термический КПД

$$\eta_t = Q_{H_2} / Q_r, \quad (8.8)$$

где Q_{H_2} — потенциальная энергия полученного чистого водорода; Q_r — потенциальная энергия затраченного исходного горючего.

На рис. 8.14–8.16 представлена зависимость термического КПД бензинового генератора водорода от теплофизических параметров (T , p , d).

Из графиков видно, что зависимость КПД от T , p , d имеет экстремальный характер и при наиболее благоприятных режимах максимальный КПД достигает 0,7–0,72. Причины относительно невысокого КПД бензинового генератора заключаются в том, что велики удельные затраты теплоты на конверсию бензина (прежде всего на получение водяного пара) и значительна удельная потеря

теплоты с выхлопным газом из-за большого удельного объема этого газа. С ростом температуры конверсии (рис. 8.14) КПД генератора быстро увеличивается, достигает максимума и затем медленно снижается, что хорошо согласуется с характером зависимости содержания водорода в продуктах конверсии бензина от температуры (рис. 8.17). Максимальные значения КПД лежат в области

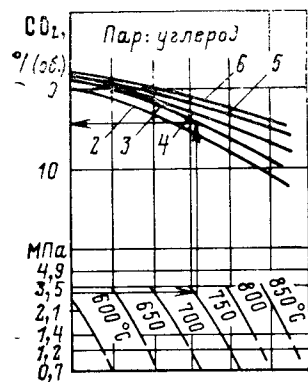


Рис. 8.11. Номограмма для определения равновесной концентрации двуокиси углерода в функции температуры, давления и отношения пар:углерод.

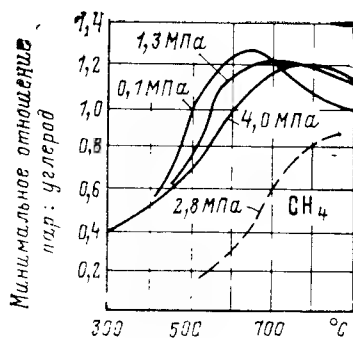


Рис. 8.13. Границы выделения углерода как функции минимальных отношений пар:углерод в зависимости от температуры и давления.

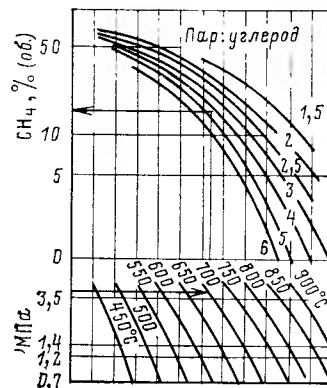


Рис. 8.12. Равновесная концентрация метана в функции температуры, давления и отношения пар:углерод.

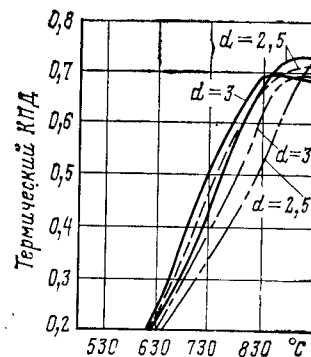


Рис. 8.14. Зависимость термического КПД бензинового генератора водорода от температуры конверсии при различных давлениях и коэффициентах избытка воды.

830—930°C. При выборе рабочей температуры для реактора следует учитывать, что повышение температуры сверх 930°C сопряжено с трудностями выбора конструкционных материалов. Зависимость КПД от коэффициента избытка воды d для рабочей области температур представлена на рис. 8.15. Из графика наглядно видно, что с ростом рабочей температуры максимум КПД смещается в область меньших значений d . Так, при 730 °C КПД неуклонно растет

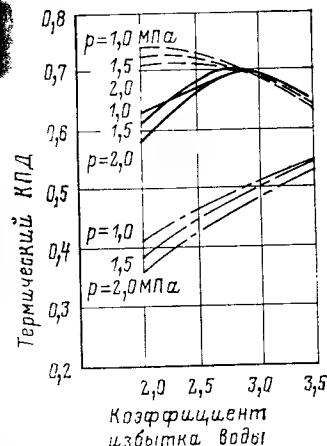


Рис. 8.15. Зависимость термического КПД бензинового генератора водорода от коэффициента избытка воды при конверсии при рабочих давлениях и температурах.

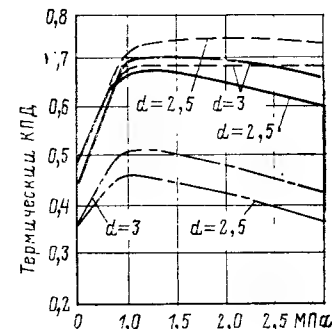


Рис. 8.16. Зависимость термического КПД бензинового генератора водорода от давления при конверсии при различных коэффициентах избытка воды и температурах.

с увеличением d , при 930°C он возрастает с уменьшением d , а при 830 °C кривая КПД проходит через максимум примерно при $d=2,85$.

При выборе оптимального значения d следует учитывать, что снижение этого коэффициента способствует уменьшению поверхностей нагрева реактора. Кроме того, оно обуславливает повышение температуры горения остаточного газа из-за уменьшения содержания в нем водяного пара. В конечном счете уменьшаются масса и габариты всего генератора водорода. Однако препятствием на пути к снижению d , как известно, является опасность выпадения

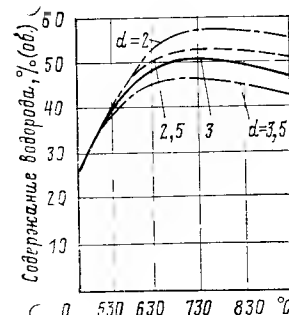


Рис. 8.17. Зависимость равновесных содержаний водорода в продуктах конверсии бензина от температуры при различных коэффициентах избытка воды.

регревается до температуры 350 °С, используя теплоту дымовых газов трубчатой печи реактора 7. Затем пары бензина очищаются от серы в аппарате сероочистки 8 на катализаторе ГИАП-10. Вода из бака 3 с температурой 20 °С насосом 4 подается в нагреватель питательной воды 5, где она нагревается до 178 °С за счет теплоты конвертированного газа, затем испаряется на линии дымовых газов трубчатой печи реактора при 179 °С.

Полученная пароводяная эмульсия со степенью насыщения 70—80% поступает в сепаратор 6, откуда вода со значительным содержанием сбрашивается из системы, а чистый пар перегревается до температуры 420 °С на линии дымовых газов трубчатой печи реактора. Смесь паров бензина и воды, прошедшая через смеситель 9 с соотношением пар:углерод=4:1 и температурой 400—420 °С конвертируется в реакторе 7 на катализаторе конверсии бензина ГИАП-16 при 850 °С. Конвертированный газ с температурой 750 °С и влажосодержанием 55% охлаждается в холодильнике-нагревателе 10 до 510 °С, нагревая отсепарированный от влаги конвертированный газ от 100 до 500 °С. Затем газ поступает в конвертор окиси углерода 11, где на катализаторе основное количество окиси углерода превращается в углекислый газ; далее он отдает часть своего тепла питательной воде в нагревателе питательной воды 5, снижая свою температуру до 150 °С. В конденсаторе 12 конвертированный газ доохлаждается и из него выделяется влага.

Выходящий из конденсатора газ с температурой 100 °С и влажосодержанием 11% вновь нагревается до 500 °С в холодильнике-нагревателе 10 и поступает в диффузионный отделитель водорода 13. Здесь из конвертированного газа, содержащего 72% сухого водорода, с помощью элементов из сплава Pd+Ag при 500 °С выделяется чистый водород. Газовая смесь, не прошедшая через мембраны отделителя, используется для отопления реактора 7. Недостаток тепла для обогрева реактора восполняется сжиганием бензина.

8.2.4. Получение водорода из гидридов металлов

Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов являются одним из перспективных разовых источников водорода для автономных энергоустановок, изготавливаемых на основе ЭХГ. Основные характеристики наиболее распространенных гидридов представлены в табл. 8.4.

Таблица 8.4

Гидриды	Молекулярная масса	Содержание водорода в гидридах, %	Выход водорода (л) при гидролизе на 1 кг гидрида
LiH	7,948	12,68	2820
NaH	23,998	4,2	933
CaH ₂	42,094	4,79	1064
MgH ₂	26,321	7,66	1708
NaAlH ₄	54,002	7,47	1660
LiAlH ₄	37,952	10,62	2359
NaBH ₄	37,833	10,66	2370
LiBH ₄	21,782	18,51	4130

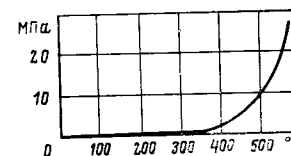
Перечисленные гидриды удобны и безопасны в хранении при условии отсутствия влаги, поэтому хранятся они в герметичной таре, исключающей попадание воды.

У большинства гидридов температура разложения выше 100 °С. При температурах ниже температуры разложения гидриды могут храниться в течение нескольких лет, практически не теряя своих свойств.

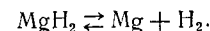
Выделение водорода из гидридов металлов может происходить двумя способами:

- 1) в процессе термического разложения;
- 2) в процессе гидролиза жидкой водой или паром.

Рис. 8.19. Зависимость давления выделяемого из MgH₂ водорода от температуры.



Термическому разложению подвержены все перечисленные гидриды, однако далеко не все могут быть использованы в качестве источников водорода для работы автономных ЭУ. Это вызвано тем, что в процессе термического разложения требуются довольно высокие температуры для обеспечения необходимого расхода водорода. Наиболее приемлемым гидридом, который может быть использован в качестве источника водорода, является гидрид магния. Разложение его протекает по следующему уравнению



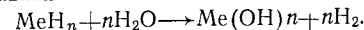
Давление и расход водорода сильно зависят от температуры. На рис. 8.19 приводится график зависимости давления водорода, выделяемого из MgH₂, от температуры [8.6].

Вообще для большинства гидридов металлов характерны высокие температуры и небольшие давления водорода. Так, для достижения давления водорода, равного 10⁵ Па, для некоторых гидридов необходимы следующие температуры:

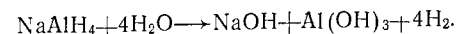
Гидрид	LiH	NaH	KH	MgH ₂
Температура, °С	865	430	420	200

Как уже было сказано выше, наиболее пригодным является гидрид магния, так как после выделения водорода оставшийся активный порошок магния может быть вторично превращен в гидрид путем прямого синтеза с водородом.

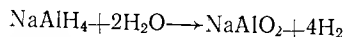
В основе получения водорода из гидридов путем гидролиза лежит необратимая реакция взаимодействия перечисленных гидридов металлов с водой. Гидриды бурно реагируют с водой с выделением водорода и теплоты. Гидролиз простых (бинарных) гидридов, щелочных и щелочноземельных металлов протекает по следующему общему уравнению:



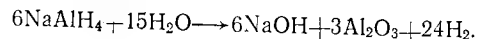
Гидролиз комплексных гидридов протекает по более сложной схеме. Так, при избытке воды NaAlH₄ реагирует по следующей схеме:



При недостатке воды реакция протекает с образованием алюмината или окиси алюминия



или



Однако, как показывает практика, реакция гидролиза проходит до конца только при избытке воды. Поэтому при определении массо-габаритных характеристик СХП водорода необходимо учитывать это увеличение потребного количества воды. Так, для полного завершения гидролиза LiH требуется 10—15-кратное увеличение воды против рассчитанного по стехиометрии, для NaAlH_4 и NaNH_2 — соответственно 3—3,5-кратное увеличение. Это влечет за собой и увеличение массы материала емкости, где должен храниться запас воды. Для уменьшения запаса воды можно использовать воду, образовавшуюся в процессе электрохимической реакции в ЭХГ.

Общий запас водорода, необходимого для выработки заданного количества электричества, может быть определен по следующей простой зависимости:

$$V = 0,415 I n \tau = 0,415 \frac{P}{U_{\text{эл}}} \tau,$$

где V — объем водорода, л; I — нагрузка на ЭХГ, А; τ — время работы ЭХГ, ч; n — количество ТЭ в ЭХГ; P — мощность ЭХГ, Вт; $U_{\text{эл}}$ — напряжение на ТЭ, В.

Так как потребное количество гидрида прямо пропорционально количеству водорода, для каждого гидрида может быть вычислен свой коэффициент пропорциональности K , используемый в ниже приведенной зависимости

$$G_r = K I n \tau = K \frac{P}{U_{\text{эл}}} \tau,$$

где G_r — масса гидрида.

Коэффициенты K для некоторых гидридов:

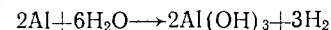
Гидриды	LiH	NaNH_2	CaH_2	MgH_2	NaAlH_4	LiAlH_4	NaBH_4	LiBH_4
K	0,147	0,445	0,39	0,243	0,25	0,176	0,175	0,1

В процессе работы происходит заполнение электродных камер инертными газообразными примесями водорода, которые, постепенно накапливаясь, начинают блокировать подвод водорода к активной поверхности электрода, снижая тем самым энергетические характеристики ЭХГ. Для удаления накопившихся примесей производится продувка водородных электродов, в процессе которой происходит потеря определенного количества водорода. Опыт эксплуатации показал, что указанные потери могут достигать 5—6% количества водорода, вступившего в электрохимическую реакцию. Поэтому необходимо пропорционально потерям увеличить массу гидридного запаса.

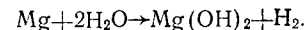
Наряду с гидридами в качестве источников водорода можно применять многие металлы и элементы, активно взаимодействующие с водой с выделением водорода.

Наиболее дешевыми и широко распространенными являются магни и алюминий. Реакция гидролиза с водой протекает по следу-

ющему уравнению:



или



В чистом виде эти металлы реагируют с водой очень медленно, однако небольшие добавки ртути (амальгамы), лития, индия могут резко увеличить их активность.

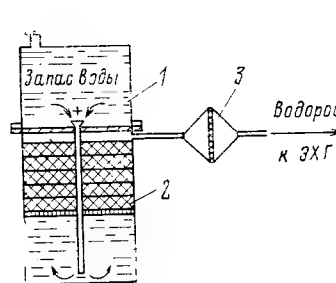


Рис. 8.20. Принципиальная схема получения водорода из гидридов.

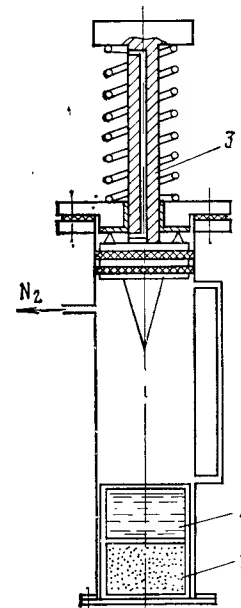


Рис. 8.21. Газогенератор.

В процессе гидролиза гидридов наряду с водородом образуется водяной пар ввиду больших теплот реакции и щелочной аэрозоль, который в случае применения в ЭХГ кислого электролита может уменьшить его энергетические характеристики. Поэтому перед входом в ЭХГ должен быть установлен противозаэрозольный фильтр.

Непосредственно генерация водорода из гидридов происходит в водородном газогенераторе. В настоящее время имеются разнообразные конструкции генераторов водорода в зависимости от их назначения. Для питания ЭХГ небольших мощностей (до 1000 Вт) очень удобным является использование водородного газогенератора, основанного на принципе аппарата Киппа. Схема этой системы представлена на рис. 8.20.

В генератор 1 подается вода. В зоне реакции происходит взаимодействие гидрида 2 с водой и образование водорода, который очищается от аэрозоля в фильтре 3 и подается в ЭХГ.

Данная конструкция работает наиболее четко при использовании гидридов, имеющих растворимые продукты реакции (это гидриды LiH , NaNH_2 , NaAlH_4 и др.). В этом случае система является саморегулируемой и простой в эксплуатации. Другим примером

может быть система, предназначенная для долгого хранения и быстрой взводимости, представленная на рис. 8.21.

В этом случае хранение реагентов производится в закрытых капсулах с гидридом 1 и водой или кислотой 2. В случае необходимости усилием на шток 3 производится разбивка капсул, и гидрид вступает во взаимодействие с водой или кислотой. Водород заполняет объем генератора, достигает определенного давления и через систему редуцирования подается в ЭХГ. В этом случае генератор газа работает как баллон высокого давления с той разницей, что хранение водорода производится не в компримированном виде, а в химически связанном состоянии.

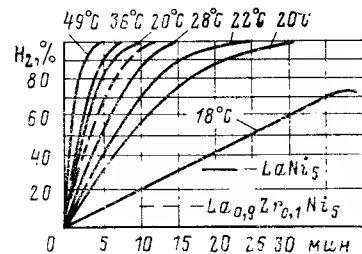


Рис. 8.22. Скорость выделения водорода из LaNi_5 при различных температурах.

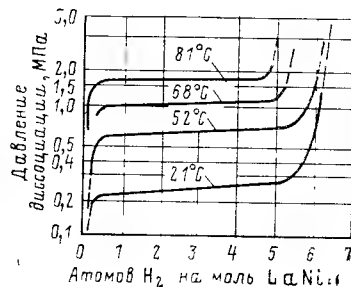


Рис. 8.23. Изотермы LaNi_5 .

Кроме вышеперечисленных систем хранения водорода могут быть использованы некоторые металлы или сплавы, хорошо поглощающие водород и при нагревании выделяющие его. К таким металлам могут быть отнесены титан, магний и ряд других металлов. Эти системы обладают обратимостью процессов (гидрирование-дегидрирование) и могут многократно использоваться для хранения водорода в отличие от разовых источников водорода, к которым относится вышеописанный гидролиз гидридов металлов. Основным недостатком многих аккумуляторов водорода является то, что для их дегидрирования требуется достаточно высокая температура. Так, для выделения водорода из титана требуется 900—1100°C. Другим примером может служить система с использованием гидроксида магния, который тоже может многократно поглощать и выделять водород. Данные по парциальному давлению водорода от температуры представлены на графике (см. рис. 8.19).

Более хорошая кинетика выделения водорода имеется в сплаве Mg_2Ni .

До 1960 г. гидрид магния считался наиболее подходящим материалом для использования в качестве аккумулятора водорода, однако в настоящее время был синтезирован ряд интерметаллических соединений, которые обладают лучшими качествами как аккумуляторы водорода, т. е. не требуют таких высоких температур для дегидрирования. Общая формула указанных соединений AB_5 , где А — редкоземельный элемент; В — Ni, Co, Cu, Fe.

Ниже приведен ряд представителей этих интерметаллических соединений, а также среднее равновесное давление водорода при температуре около 25°C [8.3].

Соединение	Давление, МПа
PrCo_5	0,06
NdCo_5	0,08
SmCo_5	0,4
GdCo_5	2,0

Соединение	Давление, МПа
LaNi_5	0,25
PrNi_5	1,2
NdNi_5	2,0
SmNi_5	6,0

Наиболее широкое применение в качестве аккумуляторов водорода нашло соединение LaNi_5 , молекула которого может присоединять до 6—7 атомов водорода. Кроме этого соединения большое распространение получило соединение FeTi .

Скорость выделения зависит от температуры. На рис. 8.22—8.24 представлены соответственно скорость выделения водорода из LaNi_5 и изотермы LaNi_5 и FeTi . При поглощении водорода выделяется около 30 кДж/моль H_2 . Для поддержания постоянства выделения водорода такое же количество теплоты должно подводиться к соединению. На основании исследований было выявлено, что LaNi_5 обладает избирательной способностью адсорбции. Из смеси газов ($\text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4$) поглощается только водород. Благодаря этому выделяемый газ не содержит посторонних примесей. При использовании этих соединений в качестве источников водорода объем системы хранения и подачи топлива уменьшается в 3 раза.

Большие работы по созданию систем хранения на основе указанных интерметаллических соединений проводятся за рубежом, особенно в США.

8.2.5. Получение кислорода из перекиси водорода

Перекись водорода H_2O_2 имеет высокое содержание кислорода (47%), однако обычно используют промышленный продукт с содержанием перекиси 85—95%. Это объясняется высокой стоимостью чистой перекиси водорода и сложностью ее хранения (100%-ная перекись водорода разлагается со взрывом при 110—150°C).

Использование перекиси водорода в качестве источника кислорода для ЭХГ с технологической точки зрения наиболее заманчиво по сравнению с другими источниками кислорода по следующим соображениям:

- 1) отсутствие вредных (с точки зрения работы ЭХГ) продуктов реакции;
- 2) простота подачи жидкого реагента в зону реакции и регулирования скорости выделения кислорода.

Разложение перекиси водорода идет в присутствии катализатора согласно уравнению реакции

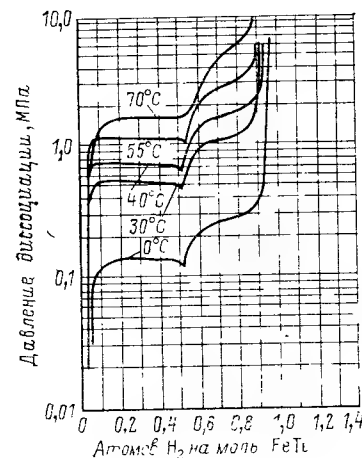
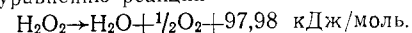


Рис. 8.24. Изотермы FeTi .

Наиболее активными катализаторами разложения перекиси являются соединения тяжелых металлов и металлов переходной группы, в присутствии которых реакция идет с огромными объемными скоростями. Вследствие большого тепловыделения скорость разложения возрастает еще больше и достигает 30—60 с⁻¹.

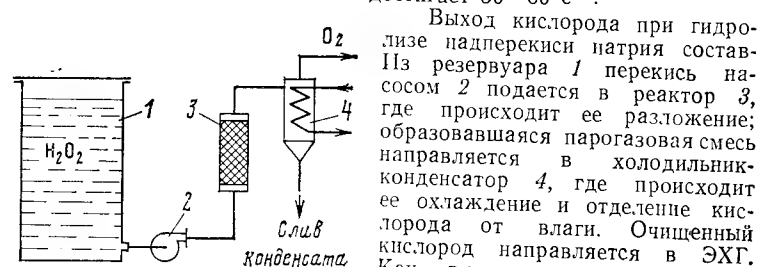


Рис. 8.25. Получение кислорода разложением перекиси водорода.

исследованиями, чистая перекись водорода любой концентрации, находящаяся в совершенно чистом, изготовленном из каталитических неактивного материала сосуде, является весьма устойчивым соединением (например, 90%-ный раствор перекиси водорода при +30°C разлагается лишь на 0,5% в год). Однако катализаторами разложения могут быть самые различные соединения, как органические, так и неорганические, причем даже незначительные количества этих веществ заметно катализируют процесс. В связи с этим возникают огромные трудности с хранением и транспортировкой перекиси водорода любой концентрации. Основные требования — это чистота исходного продукта, тары и строгое соблюдение правил транспортировки и хранения. Однако практически невозможно избежать попадания в перекись загрязняющих катализаторов. Для предотвращения разложения, а иногда и взрыва, особенно возможного при температурах выше +40°C, в перекись водорода вводят некоторое количество так называемых стабилизаторов — веществ, замедляющих каталитическое разложение. Наиболее широко применяются следующие соединения: станнат натрия $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, пиррофосфат натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ оксидинолин (оксиц). Эти вещества связывают и нейтрализуют действие тех или иных ионов загрязнений. Выбирают стабилизаторы или их смесь исходя из условий применения, хранения, типа вероятных загрязнений и условий разложения.

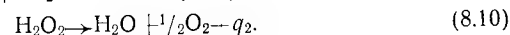
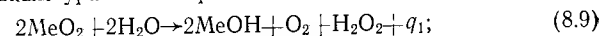
8.2.6. Получение кислорода из надперекиси натрия или калия

Надперекиси натрия и калия (общая формула MeO_2) представляют собой твердые кристаллические вещества ярко-желтого цвета. Они широко известны как эффективные средства регенерации воздуха в различных системах жизнеобеспечения. Их действие основано на чрезвычайно высокой активности к воде и водяному пару в широком интервале температур. Так как производимые продукты содержат незначительные примеси в виде окислов металлов, то по-

лучаемый кислород не загрязняется примесями и не требует дополнительной очистки.

Надперекиси натрия и калия устойчивы при хранении в герметичной таре и начинают разлагаться при температурах выше 100 °C.

Получение кислорода при взаимодействии с водой идет согласно двум основным уравнениям реакции:



Реакция (8.10) при нормальной температуре идет в течение нескольких часов. Однако, введя в массу надперекиси катализаторы разложения перекиси водорода, скорость реакции можно увеличить в десятки раз.

Выход кислорода при гидролизе надперекиси натрия составляет 43,6%, надперекиси калия 33,2%. Общая теплота реакции гидролиза для надперекиси натрия 66,5, для надперекиси калия 55,2 кДж/моль. Реакция идет до конца при 5—7-кратном избытке воды. Поэтому наиболее перспективно использование надперекисей там, где нет больших ограничений по тепловыделению и использованию воды, например в энергоустановках морского назначения.

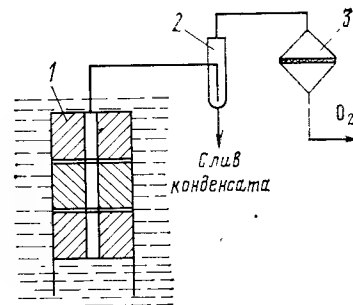


Рис. 8.26. Получение кислорода гидролизом надперекиси натрия.

Генераторы кислорода работают по принципу аппарата Киппа — скорость подачи воды на реакцию пропорциональна скорости потребления газа. Вся система работает следующим образом (рис. 8.26): вода поступает снизу в генератор кислорода 1, вступает в реакцию с надперекисью, образовавшийся газ через центральное отверстие идет в отбойник 2, где происходит отделение капель влаги, а затем в фильтр 3, где газ отделяется от аэрозоля шепочки. Чистый кислород направляется через редуктор в ЭХГ. Образующийся раствор щелочи периодически сливается, а в конструкциях, работающих под водой, удаляется самотеком за счет разности удельных весов воды и раствора.

8.2.7. Получение кислорода из хлоратов и перхлоратов щелочных металлов

Из этих соединений в основном используют хлорат натрия NaClO_3 , содержащий 45% кислорода, и перхлорат натрия NaClO_4 , содержащий 52% кислорода. За рубежом эти соединения использовались в различных системах жизнеобеспечения еще со времени второй мировой войны. Преимущественно пользовались хлоратом натрия как более безопасным при разложении. После отработки технологии производства высокочистого перхлората натрия их использование стало практически равноценным. В настоящее время начинают использовать перхлорат лития, содержащий 60% кисло-

рода. Из хлората или перхлората изготавливаются шашки или свечи, при нагревании которых происходит выделение кислорода. Так как подвод тепла извне практически невозможен, в свечу добавляют порошок металла (например, Fe, Mn), при сгорании которого в кислороде выделяется теплота, достаточная для разложения. Образующаяся окись металла служит катализатором. Так как при разложении хлората или перхлората может выделяться в небольших количествах свободный хлор, то для его связывания в свечу добавляют перекись бария или лития, из которых в процессе реакции выделяются дополнительная теплота и кислород. Перечисленные компоненты тщательно перемешиваются, и из полученной смеси либо прессуют, либо отливают шашку или свечу (рис. 8.27).

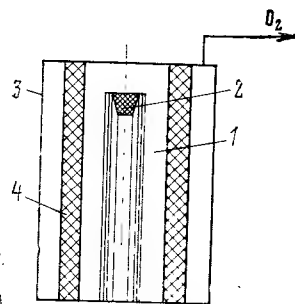
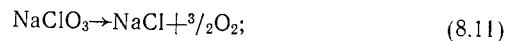


Рис. 8.27. Получение кислорода разложением хлоратов и перхлоратов щелочных металлов.

для через фильтр 4, установленный внутри или снаружи металлического корпуса, и направляется в ЭХГ.

Реакции термического разложения хлоратов и перхлоратов идут согласно уравнениям



В присутствии катализатора температура разложения снижается с 400—500 до 200—300 °С. Вследствие необратимости реакции можно получать в генераторах кислорода высокое давление газа, что дает возможность использовать эти соединения в системах с большим ресурсом работы, зажигая очередную свечу или шашку после выработки полученного кислорода, находящегося под давлением в генераторе.

8.3. ОЧИСТКА ВОДОРОДА

Проблема глубокой очистки водорода от примесей является в настоящее время актуальной не только для ЭХГ, но и для различных отраслей промышленности и технологических процессов. Отработанной в промышленных масштабах является очистка электролизного водорода с суммарным содержанием примесей около 0,02 % (об.).

Существенно более сложной задачей является очистка сильно забалластированного водорода, например со-

держасьего в продуктах конверсии углеводородных топлив, где примеси составляют до 50 % (об.). Очистка водорода может осуществляться тремя основными методами:

1. *Адсорбционная очистка.* Адсорбционный метод применяется для очистки водорода, полученного в результате реакции с участием водяного пара. Водородсодержащая газовая смесь проходит через раствор щелочи или моноэтаноламина, поглощающих в основном CO_2 , или молекулярные сита с селективной адсорбцией. Очистка таким методом экономически выгодна до 97 % (об.).

2. *Криогенная очистка.* В основе криогенной очистки лежит метод глубокого охлаждения смеси газов. При температуре кипения жидкого азота 77 К (—196 °С) конденсируются все углеводороды в водородсодержащей газовой смеси. Несконденсировавшийся газ (водород) отделяется от конденсата в сепараторе и подается на турбокомпрессоры для закачки в баллоны или в установку для получения жидкого водорода. Чистота водорода, полученного таким методом, может быть 99,99 % (об.). Однако экономические и энергетические затраты при использовании криогенной очистки достаточно велики.

3. *Диффузионная очистка.* Метод основан на использовании селективных свойств тонких мембран из различных материалов. Для получения сверхчистого водорода применяют в настоящее время сплавы на основе Pd. При повышенных температурах (300—600 °С) и избыточном давлении водорода сплав становится проницаемым для водорода и практически непроницаемым для остальных газов. Возможная чистота полученного водорода 99,9999 % (об.) (определяется пределом чувствительности масс-спектрометра) с точкой росы ниже —70 ÷ —80 °С.

На рис. 8.28 представлены три способа извлечения чистого водорода из водородсодержащих газовых смесей, полученных в результате диссоциации аммиака, паровой конверсии метанола, бензина и других углеводородных топлив.

Как следует из приведенной диаграммы, метод диффузионной очистки является наиболее подходящим для получения чистого водорода как топлива для ЭХГ со щелочным электролитом.

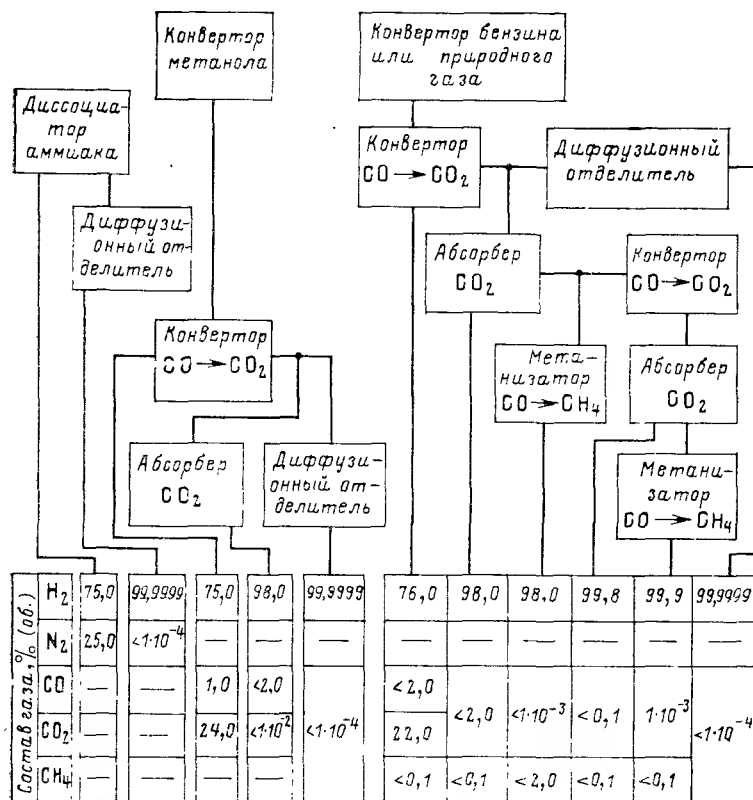


Рис. 8.28. Способы получения и очистки водорода.

Процесс диффузии H_2 через сплав палладия осуществляется в следующей последовательности (рис. 8.29):

- 1) диссоциация молекулы H_2 на атомы на внешней поверхности мембраны $H_2 \rightarrow H + H$;
- 2) ионизация атомов $H \rightarrow H^+ + e^-$;
- 3) диффузия ионизированных атомов в сплав при наличии градиента концентрации H_2 , направленного нормально к поверхности мембраны;
- 4) деионизация ионов H^+ в нейтральные атомы H на внутренней поверхности мембраны $H^+ + e^- \rightarrow H$;
- 5) ассоциация атомов H в молекулы H_2 также на внутренней поверхности мембраны.

Диффузионные элементы в установке очистки водорода могут быть выполнены в виде пучка трубок, заглу-

шенных с одной стороны и объединенных в коллектор — с другой (рис. 8.30), или набора плоских камер из фольги (рис. 8.31).

Фильтрующий элемент помещается в кожух, в который подается под давлением нагретая (или кожух обогревается) водородосодержащая газовая смесь. Водород диффундирует внутрь трубок или камер, примеси с остатками водорода сбрасываются. Возможна также подача газовой смеси внутрь диффузионных ячеек, тогда чистый водород будет накапливаться в кожухе, при этом диффузионные элементы должны быть продуваемые.

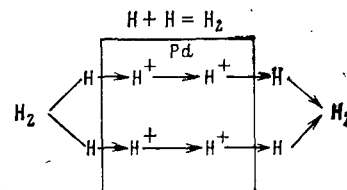


Рис. 8.29. Схема процесса диффузии водорода через сплав палладия.

Производительность палладиевых фильтров Q , т. е. количество водорода, проходящего при данной температуре за время τ через мембрану площадью S и толщиной δ , выражается соотношением

$$Q = A \frac{S\tau}{\delta} f(p_1, p_2),$$

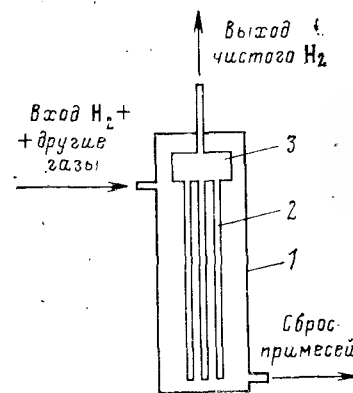


Рис. 8.30. Схема конструкции диффузионных элементов трубчатого типа.

1 — корпус; 2 — пучок трубок; 3 — коллектор вывода чистого H_2 .

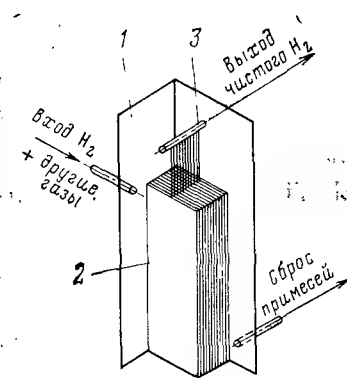


Рис. 8.31. Схема конструкции диффузионных элементов камерного типа.

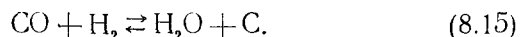
1 — корпус; 2 — набор плоских камер из фольги; 3 — коллектор вывода чистого H_2 .

где p_1 — давление водорода на входе, Па; p_2 — давление водорода на выходе, Па; $f(p_1, p_2)$ выражается в виде $(p_1 - p_2)^n$, причем n зависит от материала мембраны и также может меняться с температурой; A характеризует проницаемость и выражается соотношением

$$A = K \exp \left(-\frac{U}{RT} \right),$$

где K определяется экспериментом; U — энергия активации; R — газовая постоянная; T — температура, К.

Однако с применением диффузионной очистки возникает ряд специфических задач, связанных с изменением равновесного состава водородсодержащей газовой смеси. В случае выделения водорода из продуктов конверсии углеводородных топлив, таких как метанол, бензин, гептан, в объеме диффузионного отделителя могут протекать химические реакции с выделением свободного углерода. Источниками сажеобразования в рабочем объеме диффузионного отделителя и в газовых коммуникациях являются реакции



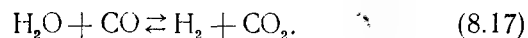
Реакция (8.13) хорошо изучена, она — одна из основных в доменном процессе.

В отсутствие катализаторов термический распад СО практически не происходит. В присутствии катализаторов разложение СО с выделением свободного углерода идет с заметными скоростями в диапазоне температур 300—900°C. Катализаторами являются Co, Ni, Cr, Mn, Al, Ti. Некоторые металлы Mo, W, Zn, Cu, а также Si совершенно пассивны по отношению к данной реакции.

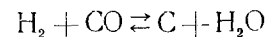
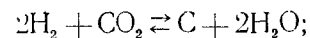
Термический распад метана [реакция (8.14) с выделением сажи на Ni] протекает до $t \approx 350^\circ\text{C}$. При повышении температуры распад метана замедляется из-за отложений сажи на поверхности никеля. Метан в свою очередь непосредственно может образовываться по реакции



Источником СО непосредственно в отделителе служит реакция водяного пара



Реакции



могут рассматриваться как результат наложения реакции водяного пара (8.17) и реакции термического распада окиси углерода (8.13), т. е. не являются независимыми.

Другая задача, требующая своего разрешения, связана с химическим отравлением фильтрующих элементов из сплавов на основе палладия такими «ядами», как сера, галогены, фосфор, мышьяк и некоторые летучие соединения металлов, например цинка. Поэтому необходимо учитывать все явления, снижающие эффективное выделение водорода из газовых смесей. Конструкции диффузионных отделителей, как было отмечено выше, могут быть как с трубчатыми, так и с плоскими фильтрами. Вероятно, что наиболее перспективны будут фильтры с плоскими мембранами, так как экономия драгоценных металлов при этом весьма существенна. Плоские фильтры позволяют использовать более тонкую фольгу (0,02—0,05 мм), чем трубчатые (около 0,1 мм). К тому же создать сварную конструкцию фильтра из пластин наиболее вероятно, чем из трубок, а это в свою очередь позволит повысить температуру, следовательно, производительность.

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ

9.1. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К КОНСТРУКЦИИ ЭХГ

Как уже отмечалось, ЭХГ являются сложными многокомпонентными устройствами со сложной структурой. В них одновременно протекают разнообразные процессы, ход которых должен быть согласован с весьма высокой точностью.

Требования, предъявляемые к конструированию ЭХГ, весьма разнообразны и определяются широким спектром параметров. Тем не менее их можно разделить на две основные группы.

К первой относятся требования, предъявляемые к ЭХГ как изделию. Эти требования являются достаточ-

но универсальными и практически не зависят от назначения.

Ко второй группе относятся требования, определяемые спецификой и условиями эксплуатации того объекта, на котором будет использоваться ЭУ с ЭХГ.

Ниже кратко рассмотрим основные требования первой группы и их взаимосвязь.

Наиболее общими являются требования по массе и габаритам. Они определяются характеристики ЭУ: мощность на единицу массы или объема (Вт/кг или Вт/м^3). Жесткость этого требования зависит от области применения ЭХГ. Так, этот параметр критичен для космических аппаратов, в химических источниках тока для автономных средств связи и т. д. Для стационарных и неослуживаемых установок этот параметр не имеет столь важного значения. Практика конструирования показывает, что на массу и габариты влияют практически все параметры ЭУ.

Вторым столь же общим требованием является прочность, в том числе ударопрочность и вибропрочность. Энергоустановка содержит среды, находящиеся под давлением (рабочие газы, теплоноситель, электролит), и, кроме того, во многих случаях вместе с объектом, на котором она установлена, во время эксплуатации подвержена воздействию вибраций, ударов, толчков и перегрузок. Естественно, что чем установка прочнее, тем выше ее масса, габариты, стоимость, надежность, ресурс.

Важнейшим требованием является требование обеспечения ресурса ЭХГ. В ЭУ различного назначения он колеблется от нескольких минут до десятков тысяч часов. Это требование существенно влияет на все параметры ЭУ. Чем больше ресурс, тем выше должны быть надежность, прочность, тем больше стоимость, масса и габариты изделия. В зависимости от ресурса выбираются и схемные решения ЭУ. Например, при малых ресурсах для $\text{H}_2\text{—O}_2$ ЭХГ могут быть использованы схемы с разбавлением электролита водой реакции, при больших же ресурсах, как правило, разрабатываются специальные системы удаления воды того или иного типа (см. гл. 5).

Следующим параметром, определяющим конструкцию ЭХГ, является надежность. Она существенно влияет на прочность, массу, габариты и стоимость, так как из соображений надежности выбираются повышенные коэффициенты запаса, вводятся дублирование и утроение

отдельных наиболее ответственных конструктивных элементов, проводится большой объем различных мероприятий по отработке и повышению надежности. Определенное влияние требование по надежности оказывает и на выбор схемных и конструктивных решений. Известно, например, что чем конструкция проще, тем она надежнее.

Существенное влияние на ресурс оказывает ремонтоспособность — возможность замены вышедших из строя или быстроизнашивающихся узлов и деталей. Для осуществления ремонтных работ необходимо соответствующим образом компоновать изделие, обеспечивая доступ к заменяемым узлам, возможность замены их новыми и регулировку перед возобновлением эксплуатации. Это обычно ведет к увеличению габаритов. Габариты, а также масса и стоимость увеличиваются еще и потому, что для выполнения требования по ремонтоспособности необходимо предусмотреть наличие различных комплектов запасных деталей, инструмента, тары и места для их размещения.

Одним из определяющих применение любого устройства требований является требование оптимальной (как правило, минимальной) стоимости.

Широкое применение ЭХГ связывается с существенным снижением их стоимости, для чего необходимо использование более дешевых катализаторов, дешевых сортов топлива и окислителя, недорогих конструктивных материалов. Ограничения по стоимости существенно влияют на все параметры ЭХГ и его конструкцию.

Одно из решающих требований, определяющих возможную конкурентоспособность ЭХГ в сравнении с другими ЭУ, — пожаровзрывобезопасность. Относительно высокие напряжения, большие токи, активные виды топлива и окислителя, наличие высокоактивных катализаторов, температур, близких к точке воспламенения образующихся газовых смесей, коррозионных процессов конструктивных материалов делают вероятным возникновение пожаровзрывоопасных ситуаций [пример тому взрыв и пожар опытной подводной лодки шведской фирмы ACEA (ASEA), взрыв кислородного бака на «Аполло-13»].

Это требование существенно влияет на массу, габариты, стоимость ЭУ, конструктивные решения и выбор материалов: все элементы ЭУ должны удовлетворять

специальным правилам изготовления взрывозащищенного оборудования.

Оборудование ЭУ должно быть надежно защищено от воздействия климатических факторов, должна быть предусмотрена защита обслуживающего персонала от соприкосновения с токоведущими и нагретыми элементами установки. Эти требования в определенной мере удорожают и усложняют конструкцию ЭУ, увеличивают ее габариты и массу.

Для ряда задач ЭУ с ЭХГ не должны являться источниками шума, магнитных полей и радиопомех. Сам ЭХГ является источником электрического и магнитного поля. Специальные конструктивные меры, выражающиеся в определенном порядке силовой коммутации или введении компенсационных цепей, позволяющие снизить практически до нуля внешнее магнитное поле, однако это, естественно, приводит к удорожанию ЭУ, увеличению ее массы и габаритов.

Общими для всех ЭУ, эксплуатируемых длительное время в закрытых обитаемых помещениях, являются санитарно-химические нормы, что особенно важно при использовании полимерных материалов и пластмасс. Это требование существенно усложняет процесс разработки, так как материалов, отвечающих этим требованиям, относительно мало. Удлиняются и сроки разработки из-за необходимости проведения длительных испытаний, повышается стоимость разработки.

Нельзя забывать и о возросших за последние годы требованиях по защите окружающей среды от загрязнения продуктами электрохимической и различных химических реакций, происходящих как в батарее ТЭ, так и в системах топлива и окислителя, а также самими реагентами, такими как гидразин, метанол, аммиак, гидриды щелочных металлов, перекиси щелочных металлов и др. Для решения этой задачи в установку вводятся специальные системы дожигания и очистки или использующие другие способы утилизации вредных агентов, что, разумеется, усложняет и утяжеляет установку, увеличивает ее габариты и стоимость.

Наконец, последняя группа требований, влияющих на массу, габариты и конструкцию ЭУ, связана с условиями эксплуатации. Для успешного запуска, стационарного режима и выключения ЭУ необходимо иметь определенную информацию о происходящих в ней про-

цессах и соответствующие устройства, позволяющие управлять этими процессами. Оценка информации и ответные действия могут производиться как автоматически, так и вручную, а также дистанционно. Например, на космических кораблях «Аполло» имели место все три способа управления работой ЭХГ: очистка реагентов, подача энергии на шину и подача реагентов осуществлялись ручными переключателями; приборы в кабине показывали напряжение, ток, температуру, давление, скорость потока реагентов, pH выработанной воды; имелась также телеметрическая система, связанная с Землей.

С другой стороны, автономные источники питания, например ретрансляторы, в периоды между перезаправками работают полностью в автоматическом режиме.

Рассмотрим теперь некоторые специфические для ЭХГ требования.

Условия работы ЭХГ на космических аппаратах выдвинули требование надежного функционирования системы отвода воды в невесомости [9.1], для подводных аппаратов специфическим требованием является условие надежной работы при кренах и дифферентах [9.2], а также в условиях повышенной влажности. Специфическая особенность ЭХГ, работающих в качестве резервных источников энергии,— быстрая взводимость; ЭХГ, применяемые для питания ретрансляторов, должны быть работоспособны при отрицательных температурах и требовать минимума обслуживания; ТЭ, которые намереваются встроить в организм человека для стимуляции сердца, должны быть биологически совместимы с живыми тканями и т. д. Естественно, каждое из перечисленных требований определенным образом влияет на конструкцию, устройство, массу, габариты и стоимость ЭУ.

9.2. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ КОНСТРУИРОВАНИЯ

В этом параграфе будут рассмотрены некоторые общие принципы конструирования, вытекающие из опыта конструкторских разработок изделий, применительно к проблеме создания нового типа ЭУ—ЭХГ. Безусловно, эти принципы достаточно общи и, на первый взгляд, тривиальны. Однако, учитывая направленность книги, мы посчитали возможным изложить их в отдельном разделе.

1. При конструировании широко используется принцип преемственности: все лучшее из ранее достигнутого применять в последующих разработках.

Применительно к ЭХГ, к сожалению, этот принцип не может к настоящему времени широко использоваться, поскольку опыт их конструирования исчисляется годами. Даже практика создания таких близких по назначению к областям применения изделий, как другие химические источники тока, не всегда помогает решать проблемы, возникающие при создании ЭХГ.

Так, необходимость непрерывной подачи на электроды топлива и окислителя и поддержания во время работы их параметров в заданных пределах не имеет аналогии в конструировании традиционных химических источников тока. Такой же новой задачей является необходимость размещения в составе ЭУ запасов топлива и окислителя и систем для удаления продуктов реакции.

Правда, подобные задачи решались и при создании дизельных ЭУ или ракетных двигателей, однако для ЭХГ удается использовать лишь общие принципы построения схем из-за фундаментального отличия процессов, заложенных в основу их действия. По этой причине приходится разрабатывать новые и весьма специфические узлы и системы. Так, известно, что удобнее и дешевле всего хранить топливо и окислитель в сжиженном состоянии в баллонах. Однако при использовании обычных баллонов система хранения будет тяжелее и более громоздка по сравнению с другими способами хранения. Только создание специальных облегченных баллонов повышенной прочности на давления 30—50 МПа позволило использовать преимущества этого способа, не проигрывая при этом в массе и габаритах. Так, фирма «Пратт энд Уитни» для подводных аппаратов разрабатывает ЭХГ типа РС12 с криогенным хранением реагентов, для ЭУ же на подводной лодке фирма планировала поставить в 1972 г. ЭУ РС15А уже с хранением газообразного водорода и кислорода в сферических баллонах при давлениях 51,5 и 31,1 МПа соответственно.

Такая же ситуация возникает при попытке использовать водород, конвертированный из жидких углеводородов. Хотя вопрос конверсии последних теоретически давно решен, однако на практике создание малогабаритных, надежно и длительно работающих в условиях при-

менения ЭХГ агрегатов оказалось сложной конструкторской задачей.

2. Принцип модульности или агрегатирования: установка создается из отдельных систем, выполняющих определенные функции и имеющих между собой прямые и обратные связи.

Использование принципа модульности проиллюстрируем на примере ЭУ корабля «Аполло», состоявшей из трех батарей ТЭ со вспомогательным оборудованием (водородный насос, теплообменник, конденсатор, центробежный сепаратор, система хранения и вывода воды), аккумуляторной батареи, излучателя, емкостей для хранения сжиженных реагентов, излучателя, системы управления; аналогично строятся ЭУ для «Электрована» (Electrovan), которая выполнена по замкнутому циклу и состоит из тридцати двух модулей ТЭ, водородной системы, кислородной системы, электролитной системы и контура охлаждающего воздуха, системы управления и контроля. Каждая из этих систем в свою очередь имеет сложную структуру.

3. Третьим общим принципом конструирования является принцип компромиссности. Часто оказывается невозможным, соблюдая принцип комплексного подхода к решению поставленных задач, удовлетворять большое количество разнообразных, часто противоречивых требований. В этих случаях идут на компромисс: требования разделяют на первостепенные и второстепенные и удовлетворяют первые за счет вторых. Найти это «компенсирующее» звено зачастую бывает очень трудно, и им может оказаться один из главных параметров. Так, для того чтобы обеспечить надежность источника энергии на космическом корабле «Аполло» были установлены три батареи ТЭ вместо двух, т. е. были увеличены в 1,5 раза масса и габариты, хотя известно, что для космических аппаратов эти параметры имеют первостепенное значение.

При разработке ЭХГ, как для любого нового изделия, такой «жертвой» зачастую оказывается стоимость ЭУ. Первые разработанные ЭХГ имели высокие удельные характеристики, но чрезвычайно высокую удельную стоимость. Фирма «Пратт энд Уитни» разрабатывает ЭУ для программы «Спейс шаттл» космического назначения. Удельная мощность ЭУ составляет 72 кВт/м³, удельная стоимость 40 000 долл./кВт.

Наконец, можно привести пример, как ради обеспечения высокой надежности ЭУ пренебрегают массо-габаритными показателями. Для питания навигационных буев, ретрансляторов, метеорологических станций, радиомаяков разрабатываются водородно-кислородные и водородно-воздушные ЭХГ небольшой мощности, имеющие максимально упрощенную схему, высокий КПД ТЭ (низкие плотности тока, малые расходы реагентов), что позволяет устранить систему терморегулирования и удаления воды, они способны длительно работать без обслуживания. Так, ЭУ фирмы «Сименс» имеет мощность 25 Вт и состоит из батареи ТЭ, дающей при номинальной плотности тока всего $3 \cdot 10^{-3}$ А/см² и нагрузке 1 А при -20°C напряжение 27 В, баллонов с водородом и кислородом, системы циркуляции электролита; она проработала 4 года. Ее масса 175 кг, объем 1,1 м³, т. е. удельные характеристики составляют 7000 кг/кВт и 44 м³/кВт.

9.3. ВЫБОР КОНСТРУКТИВНОЙ СХЕМЫ

Отправной точкой для выбора конструктивной схемы служат, как правило, массо-габаритные параметры ЭУ. Например, автономные ЭУ фирмы «Сименс», японской фирмы «Сони электрик» выполнены в едином контейнере. Генератор «Электрован» размещен на одной платформе или шасси, ЭХГ для погружных аппаратов и подводных лодок проектируются размещенными в нескольких отсеках, стационарные установки с ЭХГ размещены в специальном помещении (проект ТАРЖЕТ).

Габаритными параметрами объекта определяются также точки закрепления ЭУ или отдельных ее систем, а также присоединительные места различных магистралей, цепей управления и силовых цепей.

Существенно влияют на выбор конструктивной схемы требования прочности, ударо- и вибростойкости (конструкция корпусных деталей, применение амортизирующих элементов и т. д.). Диапазон используемых конструктивных решений и степень их сложности весьма широки.

Если стационарные ЭУ могут быть закреплены на сварной раме или фундаменте, то для транспортных объектов или переносных ЭУ, когда неизбежны вибра-

ции, удары и толчки, проблема прочности конструкции в целом весьма серьезна. В этом случае корпусные элементы должны иметь рациональную коробчатую или замкнутую конструкцию, они должны быть рассчитаны и испытаны, при необходимости для наиболее чувствительных агрегатов должны быть введены амортизаторы.

Во всех случаях особое внимание уделяется расчету на прочность или проверке элементов конструкции, работающих под давлением и при повышенных температурах (газовые баллоны, трубопроводы, редукторы давления, реакторы для получения топлива и окислителя и т. д.).

Ресурс работы влияет на конструктивную схему ЭУ косвенно. Чем больше ресурс, тем большими при прочих равных условиях должны быть активные поверхности ТЭ, которые уменьшаются со временем, и тем больше одновременно требуется запас топлива и окислителя. Стремлением рационально распределить площадь электрода в ТЭ и разместить запасы топлива и окислителя и определяют часто конструктивную схему ЭХГ. Английская фирма «Хлорайд электрикал стейдж» работала над водородно-кислородными ЭХГ с циркулирующим электролитом, которые должны были работать без обслуживания в течение 6 мес. Элементы по конструкции были похожи на аккумуляторы, в крышке корпуса укреплены электроды — четыре водородных и пять кислородных. Батарея имеет 16 таких ТЭ. Водород хранится в двух баллонах, кислород в одном. Батарея заключена в цилиндрический контейнер, к которому присоединены баллоны с Н₂, О₂ и N₂. Батарея ТЭ в воде весила 150—200 Н и могла транспортироваться двумя водолазами. Широко распространены фильтр-прессовые конструкции батарей ТЭ — сжатые в единый корпус отдельные ТЭ.

С целью уменьшения стоимости ЭХГ помимо снижения расхода дорогих катализаторов имеется тенденция к широкому использованию сортового проката, труб и листов; конструкция деталей и узлов должна приспосабливаться к возможности изготовления наиболее прогрессивными технологическими приемами; широко внедряются детали из полимеров и т. д.

В работах фирмы «Пратт энд Уитни» при создании ЭХГ типа РС12 для работы под водой было достигнуто существенное снижение стоимости за счет уменьшения количества катализатора, увеличения использования по-

лимерных материалов и замены некоторых специальных вспомогательных агрегатов промышленными.

Необходимость обеспечить взрывобезопасность ЭХГ (см. § 9.1) влияет и на его компоновку. Следует отметить, что ЭХГ может быть не только пинципатором взрыва, но и источником взрывоопасной смеси. Поэтому компоновка ЭУ должна обеспечивать хорошую вентилируемость всего занимаемого объема, отсутствие карманов, где могут скопиться горючие газы, или их заполнение инертными материалами. Вентиляция должна быть рассчитана и устроена таким образом, чтобы обеспечивалось надежное удаление взрывоопасных сред, натекающих через соединения и стенки агрегатов и магистралей.

Для обеспечения бесшумности в разработке фирмой «Юнион карбайд» для армии США гидразио-воздушной ЭУ с номинальной мощностью 600 Вт используются, например, специальные решения, несмотря на то, что они могут усложнить и утяжелить конструкцию. Так, фирмой для привода вентилятора были применены двигатель переменного тока и инвертор для его питания вместо агрегата постоянного тока, что обеспечивало максимальную бесшумность, несмотря на некоторый проигрыш в массе.

Существенное влияние на конструктивную схему оказывают санитарно-гигиенические требования. Дело не только в необходимости рационального размещения «санитарно-грязных» агрегатов, например дожигателей вредных примесей, остающихся после конверсии жидких углеводородов. Главная сложность заключается в том, что по санитарно-гигиеническим нормам многие синтетические материалы не допускаются к применению в замкнутых объемах, где длительное время находятся люди, а применение других строго ограничено (эпоксидные смолы, химически и термически стойкие резины и пр.). Поэтому часто приходится отказываться от известных, апробированных конструктивных решений (например, заливка батареи ТЭ пеноэпоксидами) или принимать меры к ограничению применения какого-либо материала (резиновые трубки заменять фторопластовыми, а для соединения последних разрабатывать и исследовать специальные конструкции).

В заключение кратко остановимся на характеристиках конструкционных материалов, применяемых в ЭХГ (кроме материалов собственно электродов): черные ме-

таллы, цветные металлы и сплавы, благородные металлы, пластмассы и пресс-материалы, резины, минеральные, керамические и стеклянные материалы, бумажные и текстильные материалы.

Из черных металлов используются главным образом углеродистые, легированные и нержавеющие конструкционные стали. Углеродистые стали идут на изготовление силовых конструкций, корпусов, подставок, не подверженных воздействию агрессивных сред. Способы защиты от атмосферных воздействий и коррозии традиционны.

Из углеродистых и легированных конструкционных сталей изготавливают крепеж, арматуру трубопроводов, детали различных вспомогательных агрегатов, не подверженных воздействию агрессивных сред или контактирующих с последними случайно. В этом случае широко применяются защитные металлические покрытия: цинкование, никелирование, хромирование.

Для деталей, соприкасающихся с агрессивными средами и подверженных при этом значительным нагрузкам (реакторы системы хранения и подготовки реагентов, резервуары под давлением, напорные трубопроводы, агрегаты системы обслуживания и т. д.), или когда условия внешней среды весьма неблагоприятны (морская вода, морской туман, высокая влажность при повышенных температурах), в ЭХГ широко применяются нержавеющие стали. Для повышения коррозионной стойкости вводят никелирование деталей.

Из цветных металлов наиболее широкое применение в ЭХГ получил никель. Он пригоден для работы практически со всеми агрессивными средами, действующими в ЭХГ. Однако он относительно дорог, дефицитен, имеет ограниченный сортамент и более низкие, чем у нержавеющей стали, механические свойства.

Никель можно заменить титаном. Он легче никеля и прочнее. Однако ограниченный сортамент, технологические сложности при изготовлении деталей, а также способность образовывать с другими металлами термоэлектрические пары пока препятствуют широкому внедрению этого материала.

ИСПЫТАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ. ПРОБЛЕМЫ НАДЕЖНОСТИ

10.1. ОБЪЕМ И УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ. СТРУКТУРА И СОСТАВ ИСПЫТАТЕЛЬНЫХ СТЕНДОВ

Электрохимические генераторы представляют собой функционально сложную систему, состоящую из отдельных узлов, агрегатов и т. д., с большим числом коммутационных соединений (по реагентам, продуктам реакции, электрическому току и т. д.). Кроме испытаний и исследований этих отдельных звеньев требуется детальная экспериментальная проверка работоспособности ЭХГ в целом. Этот этап является обязательным и определяющим.

Сложность системы, а также специфика и широта областей использования ЭХГ определяют, как правило, большой и многоплановый объем испытаний. Однако независимо от конкретного варианта схемы ЭХГ и его назначения объем экспериментальной отработки может быть в общем случае разделен на три основные стадии.

I стадия. Экспериментальная проверка правильности выбора принципиальных и схемных конструктивных решений.

На этой стадии проводятся испытания отдельных функциональных узлов, подсистем, лабораторного макета ЭХГ.

Основные задачи этих экспериментов:

проверка основных расчетных характеристик ЭХГ;

функциональная проверка образца в стационарных и динамических режимах работы, выявление функционально слабых звеньев схемы;

исследование процессов тепло- и массообмена в диапазоне заданных эксплуатационных режимов;

предварительная оценка правильности компоновочных принципов;

предварительная оценка работоспособности ЭХГ в условиях, определяемых его назначением;

проверка правильности выбора отдельных логических элементов, контроля и защиты ЭХГ;

выбор методов испытаний и эксплуатации, определение состава испытательного и поверочного оборудования.

Эта стадия требует сбора, обработки и анализа максимального количества информации. Поэтому макеты узлов, систем и ЭХГ в целом оснащаются избыточными по сравнению со штатными условиями эксплуатации средствами контроля и измерений.

С целью выявления ожидаемого ресурса и последовательности возникновения отказов испытания проводятся до полного выхода макетов из строя.

II стадия. Предварительные испытания ЭХГ, изготовленного с учетом экспериментальных результатов первой стадии. На ней повторяются все испытания первой стадии и проводятся специальные виды испытаний, более полно подтверждающих заданные характеристики образца:

проверка работоспособности при предельных значениях условий окружающей среды (давление, температура, влажность и т. д.);

работоспособность в заданном диапазоне механических перегрузок (вибрация, удар и т. д.);

проверка пожаро- и взрывобезопасности образца;

определение расхода реагентов;

определение расхода реагентов на продувку и анализ газовыделений в окружающую среду;

работа ЭХГ совместно с другими ЭУ;

устойчивость работы с заданными потребителями;

проверка эксплуатационной устойчивости в режимах автоматического управления, контроля и защиты ЭХГ;

проверка работы в нерасчетных и аварийных режимах ЭХГ и его систем;

проверка выбранных методов подготовки и эксплуатации ЭХГ (проверка герметичности ЭХГ, определение гидравлических сопротивлений, заправка реагентами, запуск и останов ЭХГ, определение электрического сопротивления изоляции токоведущих элементов ЭХГ, методов управления, контроля и защиты в ручном и автоматическом режимах работы и т. д.);

проверка режимов консервации и хранения ЭХГ;

определение удобства обслуживания, объема ремонтных и регламентных работ;

определение требований к составу и качеству реагентов;

определение требований к системам объекта, обеспечивающим работу ЭХГ (система заправки, системы

управления и защиты, система приготовления и подачи реагентов, система термостатирования ЭХГ и др.).

III стадия. Комплексные испытания ЭХГ в условиях, максимально приближенных к натурным.

На этой стадии подтверждаются соответствие образца всем техническим требованиям, правильность и полнота методов эксплуатации, достаточность и качество эксплуатационной документации.

Объем и сложность испытательного стендового оборудования существенно зависят от вида и назначения ЭХГ. Для переносных ЭХГ малой мощности, в которых, как правило, используются твердофазные реагенты, специальное оборудование требуется только для проведения механических и климатических испытаний. Остальные виды испытаний проводятся, как правило, с использованием штатных систем самого ЭХГ.

Экспериментальная отработка более мощных ЭХГ, в том числе предназначенных для работы в составе какого-либо объекта, требует создания сложного, а иногда уникального испытательного оборудования.

Сложная функциональная схема ЭХГ, управление, контроль и защита его, большой объем поступающей информации требуют использования при испытаниях ЭВМ.

В общем случае для отработки и испытаний высокоавтоматизированного ЭХГ необходим комплексный испытательный стенд, содержащий системы управления и контроля, приготовления и подачи реагентов, термостатирования, нагрузочные устройства, вспомогательные системы измерений, газового анализа, отбора и утилизации продуктов реакций и др. На рис. 10.1 приведена структурная схема универсального испытательного стенда. Система подготовки (приготовления), очистки и подачи реагентов 3 обеспечивает снабжение ЭХГ топливом и окислителем заданной чистоты при давлениях, температурах и расходах, определенных техническим заданием.

Система термостатирования 4 обеспечивает поддержание заданных температурных режимов в контурах ЭХГ. Нагрузочное устройство 5 позволяет воспроизводить реальный режим потребления электроэнергии в широком диапазоне значений мощности, защиту ЭХГ от перегрузок.

Пульт управления, контроля и защиты 6 обеспечивает реализацию алгоритма управления, сбор и запоминание информации о состоянии ЭХГ, предупреждение возникновения аварийных ситуаций, а при случайном возникновении — необходимую защиту, исключаящую реализацию критических ситуаций. Это обеспечивается специальной системой аварийных связей ЭХГ — объект (ЭХГ — стенд), позволяющей вести испытания в режимах полностью автоматического управления. Система измерений обеспечивает контроль

и регистрацию текущих параметров (тока нагрузки, напряжения, давления газов, температуры в контурах термостатирования и др.).

Система контроля и анализа газов обеспечивает текущий контроль реагентов, подаваемых в ЭХГ. Вспомогательные системы — сбора продуктов реакции, измерения натекающих газов в электролитную полость, заправки и др., обеспечивают регулирование эксплуатационных параметров и их контроль. В зависимости от эксплуатационных требований к ЭХГ стенд может дополняться, например, системой подачи, слива воды, системой вакуумирования и т. д. В случае, когда в состав стенда вводится ЭВМ, работающая в информационно-управляющем режиме по заданной программе — сбор, обработка информации — управление, контроль и защита ЭХГ выполняются ЭВМ. Ее применение позволяет повысить объективность информации и ее обработки, существенно сократить численность испытательного персонала.

Логика управления, параметры, объем контроля и защиты определяются спецификой ЭХГ и конкретными требованиями к ним. Как правило, в штатных эксплуатационных условиях стремятся к минимуму параметров контроля, управления и защиты, обеспечивающему надежную работу ЭХГ.

Однако на стадии отработки ЭХГ объем контроля должен быть максимальным. В общем случае контролируют:

- общее напряжение ЭХГ;
- напряжение отдельных модулей ТЭ;
- ток нагрузки;

- температуру теплоносителя в контурах ЭХГ;
- сигнализацию состояния запорно-регулирующей арматуры;
- сигнализацию об уровне электролита в батарее ЭХГ;

- сигнализацию о выходе за пределы давлений реагентов на входе и в контурах ЭХГ;

- сигнализацию о снижении напряжения на любом ТЭ ниже допустимого предела;

- сигнализацию о прохождении продувок реагентов.

Следует особенно подчеркнуть, что испытания таких сложных систем со многими параметрами, какими являются ЭХГ большой мощности, требуют высокой степени автоматизации управления контролем и защиты.

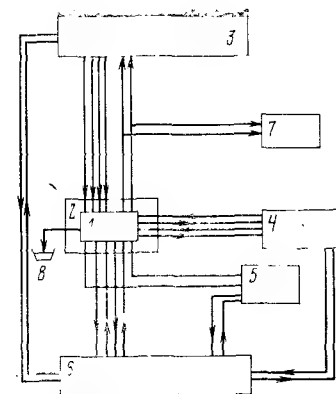


Рис. 10.1. Структурная схема универсального испытательного стенда.

1 — ЭХГ; 2 — рабочее место; 3 — система приготовления, подачи и очистки реагентов; 4 — система термостатирования; 5 — нагрузочное устройство; 6 — пульт управления, контроля и защиты; 7 — измерительная и регистрирующая аппаратура (ЭВМ); 8 — система газового контроля и анализа; 8 — прием конденсата.

Заметим при этом, что наряду со сравнительно медленно протекающими процессами тепло- и массообмена в батарее ЭХГ могут возникать и быстропротекающие процессы, такие, например, как резкое снижение напряжения на ТЭ, падение (заброс) давления реагентов в контурах и др., которые могут привести к нерасчетному режиму или необратимо вывести из строя весь ЭХГ.

Для предотвращения этих ситуаций нельзя полагаться на бдительность оператора, быстроту и правильность его реакции.

Правильный выбор объема испытаний, их достаточность и представительность являются одним из основных факторов, обеспечивающих высокое качество отработки ЭХГ, их надежности.

10.2. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ И ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

10.2.1. Цели и виды испытаний

При различных подходах к исследованию ЭХГ, включающих как большую степень детализации в изучении процессов переноса на макроскопическом уровне, так и исследования на микроуровне в современных условиях, преобладает технологический подход, т. е. в ходе разработки ЭХГ изготавливают образцы, испытывают их в различных условиях, составляют графики, рассчитывают обобщенные показатели и на основе их анализа совершенствуют конструкцию и технологию.

За последние годы появились публикации о результатах испытаний ЭХГ различных фирм.

В зависимости от назначения ЭХГ совокупность требований, определяющих цели экспериментальных работ, варьируются, но общими объектами исследования являются основные характеристики ЭХГ — зависимость напряжения от плотности тока или от мощности и мощности от тока, изменение напряжения или поляризации в зависимости от времени, температуры, давления газообразных реагентов, концентрации электролита и других факторов. Выявляются и повышаются обобщенные показатели — удельная мощность (массовая и объемная), КПД, экономические показатели, ресурс. Отрабатываются параметры вспомогательных систем, проверяются характеристики ЭХГ в различных специфических условиях — в космосе, под водой, при сложных графиках нагрузки, в условиях кратковременных и длительных перегрузок и короткого замыкания, при совместной работе ЭХГ с аккумуляторной батареей. Исследуется влияние конструктивных и технологических особенностей на выходные и эксплуатационные характеристики ЭХГ.

Определяющие мотивы при проведении испытаний связаны с подтверждением соответствия всех параметров и характеристик ЭХГ требованиям, вытекающим из их назначения, а также с выявлением возможных путей усовершенствования и оптимальных условий и режимов их работы.

Модульность конструкции ЭХГ, повторяемость агрегатов, узлов и деталей, в частности повторяемость ТЭ — носителя основных свойств ЭХГ, позволяют вести комбинированные испытания, т. е. выполнять экспериментальную отработку многих задач на отдельных батареях ТЭ, ТЭ и деталей, а на заключительных этапах испытывать ЭХГ в целом.

Возможность проведения комбинированных испытаний представляется ценной ввиду высокой стоимости разработок ЭХГ и готовых изделий, а также сложности процессов в ЭХГ, обуславливающей значительное число новых проблем, возникающих в ходе разработок.

Большой класс испытаний связан с выбором типа ТЭ и ЭХГ и включает исследования множества частных проблем, таких как выбор топлива и окислителя, выбор, оценка и улучшение свойств катализатора, разработка электродов и их исследование, выбор электролита, конструкции ячеек, ТЭ, модулей и ЭХГ, выбор оптимальной области рабочих параметров.

Из-за большого числа вариантов полный охват испытаний этого обширного класса недоступен отдельным фирмам. Предварительный выбор направления ведется на базе тщательного анализа публикаций и широкого кооперирования с исследовательскими организациями.

На этой стадии разработок, когда цели испытаний связаны с выбором оптимальных вариантов, а набор факторов в каждом частном исследовании не очень велик и стоимость экспериментов не слишком высока, уместно применение статистических методов планирования экспериментов [10.1]. Технологические и экономические ограничения не исключают выполнения необходимого объема экспериментов для проведения регрессионного анализа и позволяют учесть все существенные факторы для получения математической модели, адекватной реальному многофакторному объекту или процессу, с последующей оптимизацией их. В ряде задач, например при выборе катализатора или концентрации электролита, могут быть применены методы полного и факторного экспериментов с получением линейной и неполной квадратичной модели объектов. При большом числе действующих факторов (свыше 6—7) могут быть использованы перенасыщенные планы по методу случайного баланса. При достаточно длительных испытаниях, связанных, например, с исследованием ресурсных изменений характеристик, планирование многофакторного эксперимента следует осу-

ствлять с учетом неуправляемого временного дрейфа. В ряде исследований оптимизация может быть выполнена без предварительного получения полной математической модели, а путем экспериментального поиска стационарной точки в факторном пространстве за счет локального изучения поверхности отклика по результатам ряда экспериментов, специально спланированных вблизи текущей точки, на основе одного из методов оптимизации (Гаусса — Зайделя, градиентного, симплексного и др.).

Применение математических методов планирования экспериментов на этом этапе позволяет в ряде случаев выполнить оптимизацию объектов и процессов с меньшими объемами экспериментальных и вычислительных работ.

На более поздних этапах, когда ведутся комплексные испытания отдельных блоков или ЭХГ в целом, а выбор узлов, агентов и процессов, определяющих тип ЭХГ, в основном завершен, применение статистических методов планирования экспериментов не всегда эффективно, главным образом из-за экономических ограничений, но может найти применение в испытаниях, не связанных с большой продолжительностью, например при выборе режимов продувок, температурных режимов и оптимизации других эксплуатационных параметров.

Условия работы ЭХГ не всегда могут быть смоделированы при испытаниях отдельных ТЭ, конденсаторов, агрегатов автоматики и других компонентов генератора. Например, при наличии в блоке ЭХГ общего электролита условия его конвекции при отсутствии принудительной циркуляции, определяющие, например, поле концентрации, массоперенос, температурные поля, зависят от взаимного геометрического расположения ТЭ и конденсаторов, размещения и размеров коммуникаций, способа распределения газообразных реагентов по элементам и конденсаторам, схемы удаления продуктов реакции и теплоты и ряда других факторов, проявляющихся в блоке ЭХГ иным образом, чем в отдельных ТЭ, модулях или сборках ТЭ. Поэтому испытания ЭХГ или его блоков играют значительную роль в выявлении его характеристик, оптимизации режимов работы и в подтверждении соответствия ЭХГ требованиям, вытекающим из его назначения.

ЭХГ подвергается ряду контрольных проверок и испытаниям различных видов: механическим (на ударо- и вибростойкость для ЭХГ транспортного применения), климатическим, тепловым, на пожаро- и взрывобезопасность и ресурсным испытаниям в соответствии с заданным графиком нагрузки и выбранными режимами по давлению и температуре.

В ходе ресурсных испытаний периодически или непрерывно фиксируют параметры, позволяющие определить электрические и эксплуатационные характеристики ЭХГ, наблюдают за ходом изменения этих параметров во времени и по результатам судят о ресурсоспособности, надежности, экономичности, мощности, энергоемкости и других качествах ЭХГ.

В качестве примера рассмотрим методы определения вольт-амперной характеристики (ВАХ) ЭХГ, являющейся одной из важнейших характеристик, она содержит исходные данные для получения ряда других характеристик и показателей и представляет собой функцию $U(I)$, зависящую от ряда параметров — времени работы ЭХГ, температуры T , концентрации электролита C , давлений реагентов p , параметров окружающей среды, а также от предисто-

рии, последовательности изменения сопротивления нагрузки в ходе снятия ВАХ и ряда других факторов.

При постоянном режиме работы ВАХ снимают периодически через 100—200 ч при фиксированных значениях T , p и C путем непосредственного измерения U при нескольких дискретных значениях I , охватывающих весь рабочий диапазон нагрузок. В результате получают семейство ВАХ, позволяющих судить о работоспособности ЭХГ в течение всего ресурса. При определении оптимальных режимов работы ВАХ снимают, варьируя значения T , p и C .

С повышением нагрузки температура в зоне реакции, определяющая ее скорость, повышается, несмотря на постоянную температуру теплоносителя, отводящего избыточную теплоту. Это вносит некоторую погрешность в ВАХ, зависящую от системы теплоотвода и способа снятия ВАХ. Если ВАХ нужна как показатель поведения ЭХГ на различных нагрузочных режимах, то при снятии ее необходима некоторая выдержка на каждом нагрузочном режиме для создания установившегося теплового режима. Если же с помощью ВАХ требуется определить внутреннее сопротивление ЭХГ, то для исключения влияния неустановившейся температуры целесообразно снимать ВАХ кратковременными импульсами, выдерживая в интервалах постоянный режим с фиксированной, например номинальной, нагрузкой.

В зависимости от назначения ЭХГ или из других эксплуатационных соображений в ходе ресурсных испытаний выдерживают постоянными мощность, ток нагрузки, сопротивление нагрузки либо напряжение. Нередко на весь период ресурсных испытаний задают график нагрузки, а также определяют последовательность, периодичность и объем кратковременных испытаний и измерений, выполняемых в ходе ресурсных испытаний.

Более полное представление о деталях испытаний и некоторых их особенностях дает приводимый ниже обзор некоторых результатов испытаний ЭХГ, проведенных в различных странах.

10.2.2. Обзор некоторых результатов испытаний ЭХГ

В качестве иллюстрации приведем некоторые характерные результаты испытаний ЭХГ, опубликованные в печати или доложенные на международных конференциях.

Для примера рассмотрим лишь три группы ЭХГ: разработанных по программе «Аполлон», предназначенных для подводного применения и для стационарной энергетики.

С одним из наиболее показательных примеров разработки связанных результатов наземных и полетных испытаний ЭХГ фирмы «Пратт энд Уитни» (США) для космического корабля «Аполло». До 1962 г. эксперименты проводились на отдельных ТЭ. На рис. 10.2 показано улучшение характеристик экспериментального ТЭ для «Аполло» в процессе его усовершенствования. Рисунок 10.3 иллюстрирует влияние температуры ТЭ на удельную мощность при различных плотностях тока в ТЭ. Рисунок 10.4 демонстрирует ухудшение характеристик ТЭ во времени с ростом количества при-

месяей в потребляемом кислороде в режиме работы без продувок. На рис. 10.5 показано влияние концентрации электролита на удельную мощность ТЭ при различных давлениях электролита. На рис. 10.6 показана роль продувок при различном содержании примесей в кислороде в формировании ВАХ ТЭ.

Разработка ЭХГ, способного удовлетворять требованиям программы «Аполло», была начата фирмой в 1962 г. В основу был положен среднетемпературный ТЭ Бэкона с электролитом в виде

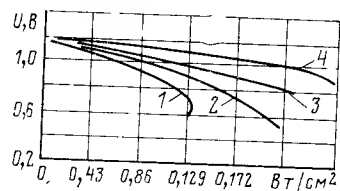


Рис. 10.2. Характеристика экспериментального ТЭ ($T=260^\circ\text{C}$, давление 105,5 МПа).

1 — лучшие результаты в декабре 1959 г.; 2 — 1000-ч испытания завершились в декабре 1960 г.; 3 — лучшие результаты в декабре 1960 г.; 4 — лучшие результаты в октябре 1961 г.

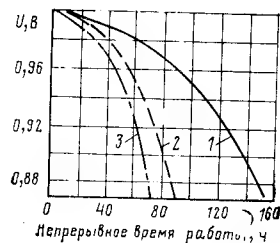


Рис. 10.4. Изменение рабочих характеристик ТЭ. Условия работы: средняя температура 204°C ; электролит 73% КОН; нагрузка 18,5 А; чистота: 1 — 99,995%; 2 — 99,991%; 3 — 99,988%.

водного раствора КОН. Активная площадь электрода $0,037 \text{ м}^2$. В батарею с напряжением 27—31 В собирается последовательно 31 ТЭ. Вода с анода удаляется циркулирующим водородом. На рис. 10.7 приводятся результаты исследования массообменного равновесия в системе водоотвода.

Батарея ТЭ «Аполло» мощностью 563—1420 Вт рассчитана на работу свыше 400 ч. Масса батарей ТЭ без вспомогательных систем равна 100 кг, КПД — не менее 73%. Энергоустановка «Апол-

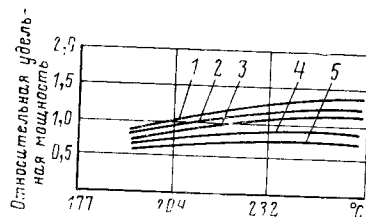


Рис. 10.3. Изменение относительной удельной мощности ТЭ в зависимости от температуры.

1 — для плотности тока $0,215 \text{ А/см}^2$; 2 — для плотности тока $0,188 \text{ А/см}^2$; 3 — для плотности тока $0,161 \text{ А/см}^2$; 4 — для плотности тока $0,135 \text{ А/см}^2$; 5 — для плотности тока $0,108 \text{ А/см}^2$.

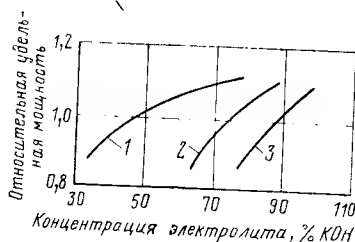


Рис. 10.5. Влияние концентрации электролита на удельную мощность ТЭ при различных давлениях.

1 — 2,7 МПа; 2 — 0,4 МПа; 3 — 0,1 МПа.

ло» состоит из трех батарей ТЭ, масса которых со вспомогательным оборудованием равна 335 кг.

На рис. 10.8 показано изменение характеристики трех параллельных батарей ТЭ в зависимости от длительности их работы.

Система «Аполло» прошла наземные испытания в 1965 г., после чего начались летные испытания на космических кораблях «Аполло-II» (август 1965 г.), «Аполло-IV» (ноябрь 1967 г.), «Аполло-VI» (апрель 1968 г.). Полеты были продолжительностью от

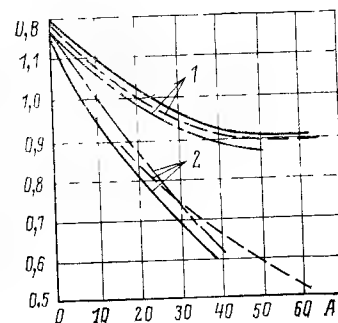


Рис. 10.6. Вольт-амперные характеристики ТЭ.

1 — после продувки; 2 — до продувки.
— чистота O_2 99,995%;
--- то же 99,991%;
- - - то же 99,988%.

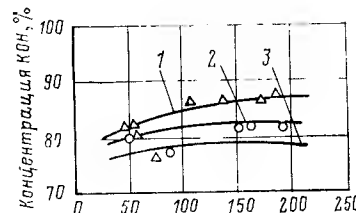


Рис. 10.7. Данные исследования массообменного равновесия. Зависимость концентрации КОН от отношения массы циркулирующего H_2 к массе H_2 , вступившего в реакцию.

1 — при 26°C ; 2 — при 60°C ; 3 — температура на выходе из конденсатора.

2 до 29 ч. В конце 1968 г. проходили испытания на «Аполло-VII» в течение 779 ч и на «Аполло-VIII» (облет Луны) в течение 440 ч. Начиная с «Аполло-X» устанавливались по три батареи ТЭ на кораблях (на предыдущих — по одной батарее ТЭ).

За 13 космических полетов кораблей «Аполло» было произведено 4369 кВт·ч электроэнергии, ЭХГ в сумме проработали в космосе 6325 ч, из которых 476 ч — на лунной орбите, выработали 1580 кг воды, служившей для питья, приготовления пищи, охлаждения кабины. Средний расход реагентов составил $0,36 \text{ кг/(кВт·ч)}$. При работе на Луне ЭХГ вырабатывал 885 кВт·ч на 1 кг массы энергосистемы, включая массу реагентов, емкостей, излучателя и трех модулей.

Во время испытаний выявляли отдельные неполадки. На «Аполло-VII» вышел из строя ТЭ. После полета «Аполло-IX» отмечен ряд нарушений: в системе давления в баке H_2 , в конденсаторе и в системе очистки конденсата от H_2 . После полета «Аполло-X» (имитация высадки на Луну) также обнаружен ряд дефектов в системах термостатирования конденсатора и очистки воды от

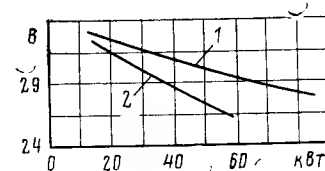


Рис. 10.8. Характеристика трех параллельных батарей ТЭ.

1 — при подъеме; 2 — через 56 сут.

H₂. Последующие полеты, кроме «Аполло-ХIII», сопровождалась посадкой на Луну. Дефектов, связанных с работой ЭХГ, не отмечено. Авария на «Аполло-VIII» (взрыв кислородного бака, послуживший причиной досрочного возвращения корабля), связана с системой питания ЭХГ и вызвана нарушением правил проверки системы подогревателя кислорода в баке. Она могла быть предотвращена соответствующей блокировкой в системе проверки.

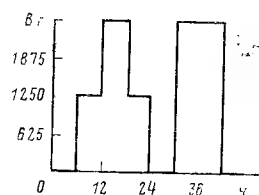
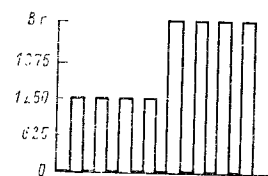
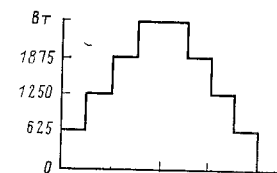


Рис 10.9. Профили нагрузочных характеристик.

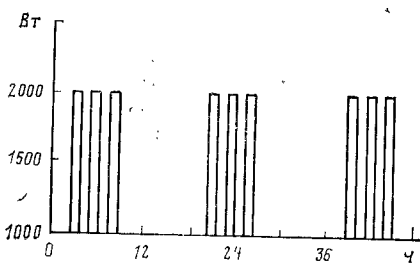
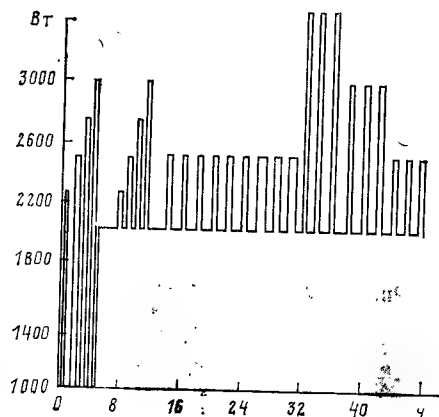


Рис. 10.10. Ступенчатые профили.

Разработка ЭХГ для «Аполло» велась фирмой «Пратт энд Уитни» 10 лет. Для производства был создан завод площадью 16 000 м². В разработках участвовали 1000 чел. За время разработок удельная масса снижена с 77 до 7,7 кг/кВт, ресурс более чем удвоен (до 1000 ч), номинальная мощность увеличена в 15 раз.

В результате испытаний ЭХГ для «Аполло» установлено, что ЭХГ этого типа может служить надежной ЭУ космических аппаратов для последующих проектов: орбитальных станций, лунных станций, полетов на Марс и другие планеты и за пределы Солнечной системы.

В этом плане представляют интерес данные об испытаниях батарей ТЭ системы РС8А, закупленной у «Пратт энд Уитни» в исследовательском центре Льюиса. Испытания направлены на улучшение

характеристик, снижение деградации энергии и удлинение жизни вспомогательных систем, необходимых для послеаполловских космических миссий.

В конце 1967 г. испытывался в течение 1500 ч ЭХГ из 36 водородно-кислородных ТЭ общей мощностью 2 кВт (анод — окисленный Ni с Pt—Pd; катод — позолоченный Ni, покрытый РТФЕ с Pt—Pd; асбестовая матрица; электролит — 35% КОН, Н₂ и О₂ при $p=0,12$ МПа чистотой 99,999%, температура батарей ТЭ 62,8 °С; температура конденсатора 48 °С).

Испытания велись по специальной нагрузочной программе, составленной NASA. В начальные 280 ч испытания велись по пяти нагрузочным профилям, представленным на рис. 10.9 и 10.10, для выявления характеристик ЭХГ при нагрузках 2500 Вт в периоды от 3 до 12 ч на каждой нагрузке и реакции ЭХГ на ступенчатое изменение нагрузки. Каждую неделю проводилось по два 48-ч цикла. От 280 до 1130 ч проводились 24-ч циклы с прекращением испытаний на выходные дни. Нагрузочные профили этого типа показаны на рис. 10.11. Каждые 100 ч было по пять перегрузок. Следующие 370 ч велись непрерывные испытания, за исключением кратковременных перерывов, вызванных оперативными трудностями. После 1500 ч работы с нагрузкой батареи ТЭ перезаряжена электролитом и еще испытывалась 50 ч.

Во время испытаний регистрировались все постоянные параметры. Записывались: ток и напряжение батарей ТЭ, напряжение каждого ТЭ, расход реагентов в батарее ТЭ, расход теплоносителя, давление реагентов и теплоносителя, падение давления теплоносителя в батарее ТЭ, падение давления водорода в вентиляторе и конденсаторе. Измерялись температуры в 17 точках — в батарее ТЭ, в каналах реагентов и теплоносителя.

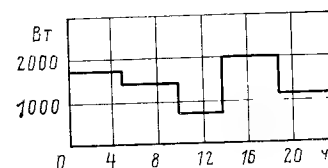
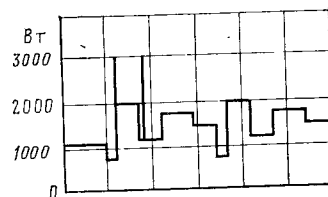


Рис. 10.11. Нагрузочные профили 280—1500 ч.

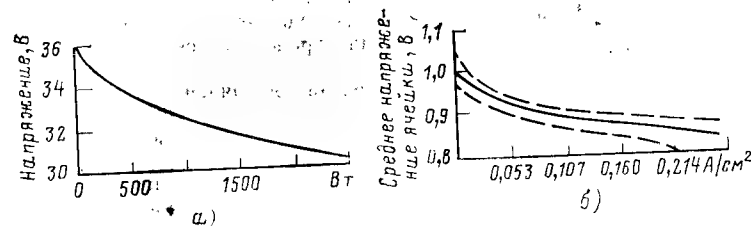


Рис. 10.12. Характеристики ЭХГ в интервале от 0 до 144 ч работы.

На рис. 10.12 показана средняя характеристика, полученная для профилей, изображенных на рис. 10.9. Рисунок 10.12.б представляет среднюю ВАХ для этого периода испытаний. Рисунок 10.13 показывает ход напряжения и тока в момент ступенчатого изме-

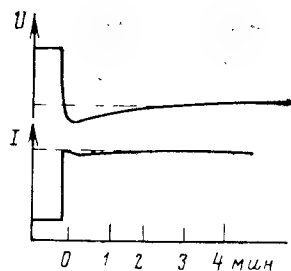


Рис. 10.13. Динамическая характеристика ТЭ.

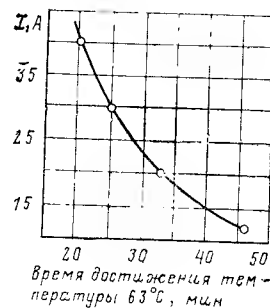


Рис. 10.14. Период пуска.

нения нагрузки (динамическая характеристика). Ток изменяется почти ступенчато. Напряжение мгновенно падает на 60—80% обещанного снижения, затем снижается ниже уровня, соответствующего данной нагрузке, достигая минимума за 15—20 с, и затем постепенно возрастает в течение 3—4 мин до постоянного уровня. Рисунок 10.14 показывает потребление энергии ЭХГ в период пуска для разогрева от комнатной температуры до 63°C и для работы циркуляционного насоса. Для упрощения в действительности потребляемая энергия подавалась внешним источником, а эквивалентное количество ее из ЭХГ рассеивалось на нагрузочном устройстве. При напряжении 30 В нагреватель потребляет 11 А, а вентилятор H_2

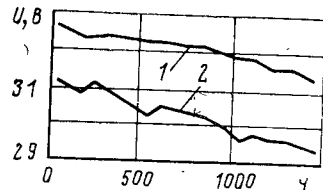


Рис. 10.15. Характеристики ЭХГ в зависимости от длительности испытаний.
1 — 1 кВт; 2 — 2 кВт.

и O_2 — по 4 А каждый. На рис. 10.15 показано изменение напряжения батарей ТЭ при 1 и 2 кВт за все время испытаний. Нерегулярности, которые более видны на уровне 2 кВт, могут быть частично связаны с нарушениями, хронологически перечисленными в табл. 10.1.

На рис. 10.16 показано изменение напряжения при различных мощностях в различные периоды испытаний. На рис. 10.17 изображена деградация (скорость снижения) напряжения при различных токах.

Приведенное описание иллюстрирует подход к испытаниям и характерные результаты.

Генераторы водородно-кислородного типа для подводного применения испытывались фирмой «Варта» (ФРГ) свыше 3 лет. Средняя мощность блока 10 кВт. Период между обслуживаниями 0,5 года.

Таблица 10.1

Час работы	Нарушения и их устранение
82	Сломался вентилятор H_2 . Заменены вентилятор и насос теплоносителя
290	Теплообменник загрязнился. Очищен и заменен
426	Загрязнился теплообменник. Очищен и заменен. После замены потек. Заменен медный трубчатый змеевик в ванне теплоносителя
495	Разбалансировался контроль теплоносителя. Характеристики элементов с 1 по 14 ухудшились. В контур теплоносителя поставлен регулировочный клапан
599	Клапан в контуре теплоносителя заменен на игольчатый для более тонкой регулировки
620	Замечен дисбаланс охлаждения между передней и задней половинами модуля
922	Проверена утечка реагентов $H_2 - O_2$ -анализатором. Вход и выход соединены

Генераторы для подводного применения испытывались и в других странах. На базе ТЭ с матричным электролитом фирма «Пратт энд Уитни», модифицируя космический ЭХГ РС8В, разработала и испытала ряд ЭХГ для исследовательской подводной лодки и транс-

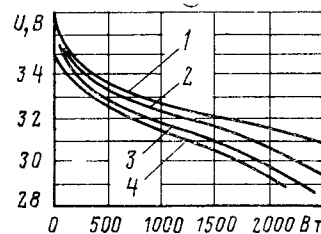


Рис. 10.16. Изменение напряжения в зависимости от мощности в период 0—1500 ч.
1 — 0—50 ч; 2 — 475—525 ч; 3 — 975—1025 ч; 4 — 1450—1500 ч.

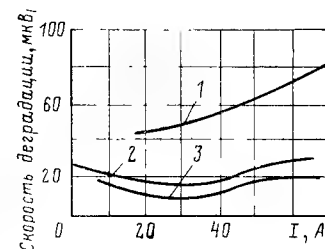


Рис. 10.17. Средняя деградация (падение напряжения во времени) в зависимости от тока нагрузки.

1 — среднее для пяти худших элементов; 2 — среднее для всех 36 элементов; 3 — среднее для всех, кроме пяти худших элементов.

портного устройства технической помощи (демонстрационные ЭХГ типов РС12 и РС15А). В первых испытаниях под водой осенью 1969 г. использовалась демонстрационная установка мощностью 3 кВт на базе РС8В в защитном резервуаре. Генератор в течение 2 дней снабжал электроэнергией гидролабораторию в 1,5 км от

берега во Флориде на глубине 15,3 м. Удельная энергия при запуске реагентов на 62 кВт·ч составляла 30,6 Вт·ч/кг. У РС12 удельная энергия достигает 1100 Вт·ч/кг при энергоемкости 100 кВт·ч. Энергоустановки с ЭХГ водородно-кислородного типа с циркулирующим электролитом для морского применения разработаны и испытаны фирмой «Хлорайд электрикал сторидж» (Великобритания). Элементы мощностью 50 Вт испытаны в течение более 2000 ч без заметного снижения характеристик. На их основе разработан ЭХГ для бакепов с непрерывным ресурсом 6 мес (13 000 А·ч).

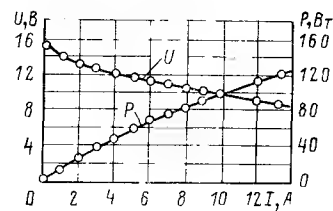


Рис. 10.18. Вольт-амперная и нагрузочная характеристики ЭХГ H_2-O_2 при 33°C.

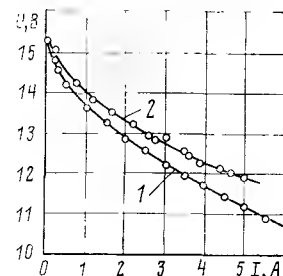


Рис. 10.19. Сравнение ВАХ ЭХГ H_2-O_2 на уровне моря и под водой.

1 — уровень моря; 2 — глубина 8 м.

Эта фирма испытала водородно-кислородный ЭХГ под водой. На глубине 8 м 50-ваттная батарея была прикреплена к дну у о. Мальта и работала при давлении окружающей среды в море, обеспечивая недельную энергию для подводного дома, обслуживаемого аквалангистами. Общая выработанная энергия составила 5,4 кВт·ч, остаток газа — еще на 3 кВт·ч; 25 Вт использовалось для питания источника света и вентилятора в агрегате очистки воздуха, остальная энергия применялась для горячего питья и лампы в 100 Вт для подводной фотосъемки. Батарея состояла из 16 ТЭ, обеспечивая напряжение 12 В при токе 4 А (0,16 А/см²) в течение 10 дней. Электролит — 35%-ный раствор КОН. Вода не отводилась. Температура ЭХГ была на 8°C выше температуры окружающей среды при работе с мощностью 25 Вт. На рис. 10.18, 10.19 представлены характеристики этого ЭХГ.

Фирма «Электрик пауэр сторидж» (Великобритания) испытала ТЭ малой мощности с ресурсом 3 года для морского буя и 6 мес — для маяков.

В ходе некоторых испытаний выявлены аномальные явления массопереноса в пористых электродах, так называемые «пробулькивание» и «промокание».

Фирмой «Энерджи конвершн» (Великобритания) проведены испытания водородно-воздушного ЭХГ для подводного применения из 48 ТЭ с циркулирующим электролитом (4—6 н. КОН) с номинальной мощностью 2,5 кВт. Общий электролит обуславливает утечки тока около 100 мА/элемент, которые приводят к переполнениям во время пуска ЭХГ. Рабочая температура 60—80°C. Скорость

циркуляции электролита 0,100 л/мин на ТЭ. Избыточное давление газа 7500 Па. Кратность циркуляции воздуха 2,5. Номинальная плотность тока 0,150 А/см². Электрод (одинаков для H_2 и O_2) выполнен в виде пористой никелевой подложки с нанесенной на нее мелкодисперсной смесью катализатора и политетрафторэтилена. Одна из характеристик этого типа катодной структуры — тенденция к «промоканию» («катодное протекание», «запотевание») элек-

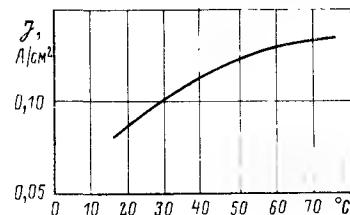


Рис. 10.20. Влияние температуры на плотность тока ячейки при 765 мВ.

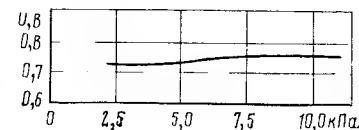


Рис. 10.21. Влияние давления газа на напряжение ячейки при 0,15 А/см².

тролита в газовое пространство. Объем электролита, вытекающего в воздушный контур, пропорционален плотности тока. Предполагается, что это электрохимическое явление, зависящее от структуры электрода и связанное с электрокинетическими явлениями, устранить его полностью не удалось. Высказывается мнение о возможности свести промокание к пренебрежимо малому за счет увеличения толщины гидрофобного слоя.

На рис. 10.20 показано влияние температуры на плотность тока, а на рис. 10.21 — давления газа на напряжение этого ЭХГ. Рисунок 10.35 дает теоретическое и экспериментальное распределение потерь энергии в системе. На рис. 10.22 показано влияние парциального давления кислорода на предельную плотность тока ТЭ. Рисунок 10.23 иллюстрирует зависимость анодной поляризации от карбонизации электролита за счет углекислого газа воздуха.

При испытании ЭХГ мощностью 3 кВт скорость промокания при 70°C составила 330 см³/(ч·м²). После испытания на лабораторных образцах различных средств предотвращения промокания (закрепления пористого слоя из гидрофобного материала с газовой стороны электрода, изменения потенциала поверхности и обработки углерода — носителя катализатора) удалось полностью устранить промокание путем применения модифицированного углерода. Для предотвращения пробулькивания газов в электролит, наблюдавшегося в ходе испытаний, на электроды со стороны электролита наносили гидрофильную пленку из бутадиенстирольного латекса.

В связи с программами применения ТЭ в стационарной энергетике в последние годы в США большое внимание уделяется испытаниям ТЭ, батарей ТЭ и ЭХГ, предназначенных для больших электростанций, использующих природный газ.

В 1967 г. газовыми компаниями США и Канады была разработана программа ТАРЖЕТ (Team to Advance Research for Gas Energy Transformation), цель которой — оценка возможности и экономической целесообразности выработки электроэнергии из газа

В ТЭ на месте ее потребления. Разработано семейство ЭУ на ТЭ, работающих на природном газе. Эта программа осуществлялась фирмой «Юнайтед технолоджиз корпорейшн». В период 1971—1977 гг. было изготовлено и размещено у потребителей 65 ЭУ мощностью 12,5 кВт. Эти ЭУ работали как индивидуально, так и параллельно с традиционными электрическими подстанциями, снабжая энергией жилые дома и промышленные здания. За период эксплуатации они проработали в сумме 200 000 ч и выработали 10^6 кВт·ч электроэнергии. Результаты этих испытаний были использованы для разработки прототипа ЭУ мощностью 40 кВт (РС18).

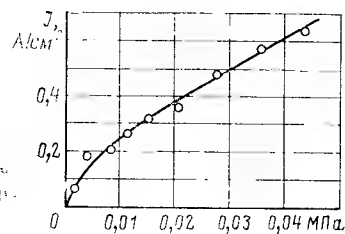


Рис. 10.22. Предельная плотность тока в зависимости от парциального давления O_2 . Электроды из пористого никеля, покрытые Pt/PtFE, электролит 5 н. КОН, 25°C.

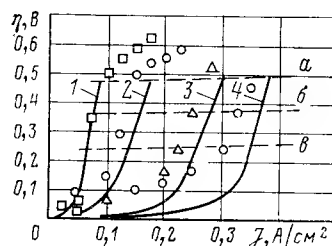


Рис. 10.23. Анодная поляризация в растворах 5 н. КОН - K_2CO_3 при 25°C.

1 — 3 н. K_2CO_3 , 2 н. КОН; 2 — 2 н. K_2CO_3 , 3 н. КОН; 3 — 1 н. K_2CO_3 , 4 н. КОН; 4 — 0,5 н. K_2CO_3 , 4,5 н. КОН; — — — расчетные кривые; а — $KHCO_3/H_2CO_3=1$; б — $KHCO_3$; в — $K_2CO_3/KHCO_3=1$.

В 1971 г. ЮТК «Эдпсон электрик институт» и еще десять фирм финансировали исследования перспективных ЭУ на ТЭ. В 1972 г. эта программа разделилась на две: FCG-1 (Fuel Cell Generator-1) и RP114. Программа FCG-1, направленная на разработку электростанции мощностью 26—27 МВт, основана на ТЭ с фосфорнокислым электролитом.

Программа RP114, предназначенная для оценки перспективных направлений развития ТЭ и направленная на снижение стоимости, повышение эксплуатационной гибкости и срока службы ЭУ с ЭХГ, базируется сейчас на исследованиях ТЭ с расплавленным карбонатным, щелочным, твердокислым и фосфорнокислым электролитами, с электродами из пористого никеля и с катализатором не из благородных металлов, использующих дешевые топлива (природный газ, метанол и другие углеводороды, продукты газификации угля и т. д.) и воздух. При испытаниях отдельных ТЭ по этой программе выявляются возможности их совершенствования. Так, путем армирования удалось устранить растрескивание, появляющееся при термоциклировании в диапазоне от комнатной температуры до рабочих. При проведении испытаний было обнаружено снижение характеристик ТЭ после 1000—2000 ч работы, причиной которого явилось ухудшение стабильности анода. Был разработан улучшенный анод, с которым ТЭ имели стабильную характеристику уже более 7000 ч. В дальнейшем предполагается довести стабильность до

40 000 ч. Другой обычной причиной ухудшения характеристик ТЭ с расплавленным электролитом является постепенная потеря электролита из ТЭ. Как показали испытания, потеря электролита начинает сказываться после 3000—5000 ч. Это явление изучается экспериментально как на отдельных ТЭ, так и на сборках ТЭ. Кроме того, разработано устройство для добавления небольших количеств электролита в работающие ТЭ. К 1975 г. ТЭ с таким устройством проработали со стабильными характеристиками свыше 5000 ч. В соответствии с программой была разработана конструкция ТЭ с поверхностью электродов 929 см². Две сборки, содержащие по шесть таких ТЭ, были успешно испытаны. Первая сборка проработала без снижения характеристик в течение 1650 ч с тремя термоциклами. Во второй сборке были снижены омические потери в контактных сопротивлениях между повторяющимися металлическими деталями батарей ТЭ.

В начале 1976 г. была собрана и испытана батарея из 376 ТЭ по программе FCG-1. Для электростанции мощностью 26 МВт нужно около 100 таких батарей ТЭ. В США испытана демонстрационная электростанция на ТЭ мощностью 4,8 МВт.

Таким образом, обзор результатов испытаний различных ЭХГ иллюстрирует как методы испытаний, так и разнообразие проблем, решаемых в ходе испытаний, а также параметры ЭХГ, изучаемые в процессе испытаний.

10.2.3. Методы обработки экспериментальных данных

Рассмотрим методы получения и расчета основных экспериментальных характеристик и параметров.

Вольт-амперная характеристика и полное внутреннее сопротивление ЭХГ

Наиболее важной характеристикой ЭХГ является ВАХ, изменяющаяся во времени.

Экспериментальные ВАХ получают в виде таблиц и графиков функций $U(I)$ (напряжение — ток), параметрически зависящей от времени работы ЭХГ, путем непосредственной регистрации приборами значений U при различных, задаваемых изменением сопротивления нагрузке значениях I . Примеры ВАХ показаны на рис. 10.6, 10.18, 10.19, 10.24—10.28. Иногда на один график наносят несколько ВАХ, снятых в различные моменты работы ЭХГ в течение ресурса,

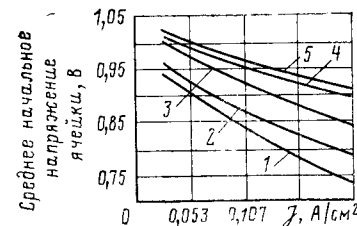


Рис. 10.24. Улучшение начальной ВАХ ячейки.
1 — 1963 г.; 2 — 1964 г.; 3 — 1965 г.; 4 — 1966 г.; 5 — 1967 г.

Для сопоставления ВАХ различных ЭХГ часто ток относят к площади видимой поверхности электродов, получая функцию $U(I)$ (напряжение — плотность тока). Примеры таких ВАХ показаны на рис. 10.12, б, 10.26, 10.29—10.33. В качестве параметров при снятии ВАХ

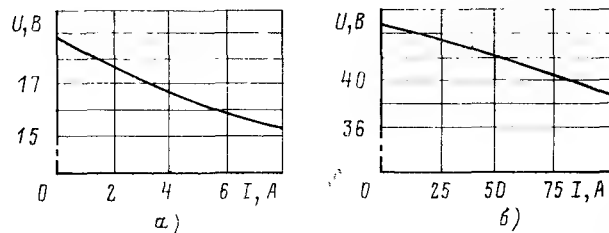


Рис. 10.25. Вольт-амперная характеристика ЭХГ.
а — гидразин — воздух; б — водород — воздух.

нередко выступают давление реагентов (рис. 10.29 и 10.19) и температура (рис. 10.30 и 10.33). При изучении отдельных электродов строят поляризационные кривые, откладывая на оси ординат поляризацию одного или

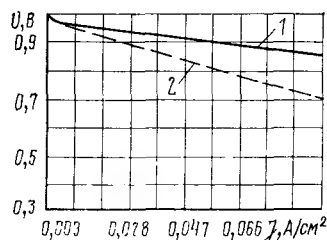


Рис. 10.26. Вольт-амперная характеристика гидразин-воздушного ТЭ.
1 — без учета внутреннего сопротивления; 2 — при внутреннем сопротивлении 0,007 Ом.

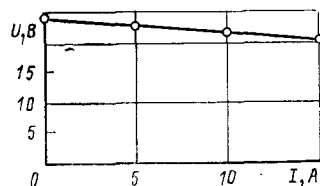


Рис. 10.27. Вольт-амперная характеристика 300-Вт гидразиновой ЭХГ из 23 ТЭ, $T = 40^\circ\text{C}$.

обоих электродов, а по оси абсцисс — ток или плотность тока. Примеры поляризационных кривых приведены на рис. 10.23, 10.32 и 10.34.

Вольт-амперная характеристика служит источником получения ряда параметров и характеристик ЭХГ. В теоретических исследованиях экспериментальную ВАХ во всей области существования или в ее части часто аппроксимируют аналитическими выражениями. Обычно ВАХ

в области рабочих значений токов может быть аппроксимирована линейной функцией

$$U = E_0 - RI, \quad (10.1)$$

где R — полное внутреннее сопротивление ЭХГ для области значений I , в которой справедливо выражение (10.1),

$$R = \frac{U_1 - U_2}{I_2 - I_1}, \quad (10.2)$$

а E_0 — ЭДС линейризованной ВАХ,

$$E_0 = \frac{U_1 I_2 - U_2 I_1}{I_2 - I_1}. \quad (10.3)$$

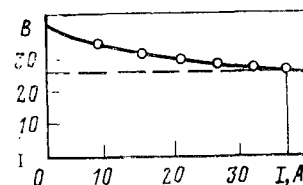


Рис. 10.28. Вольт-амперная характеристика блока, температура 70°C , $p_{\text{H}_2} = 7$ кПа; $p_{\text{O}_2} = 9$ кПа.

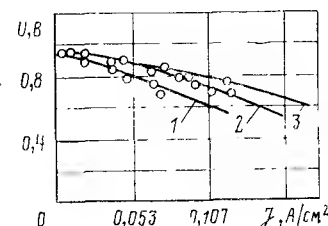


Рис. 10.29. Влияния давления реагентов на ВАХ ТЭ с электродами из пористого никеля с ромбической структурой решетки при 150°C . 1 — 7 МПа; 2 — 14 МПа; 3 — 22 МПа.

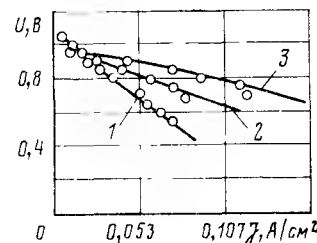


Рис. 10.30. Влияние температуры на ВАХ ТЭ при 22,0 МПа. 1 — 93°C ; 2 — 122°C ; 3 — 150°C .

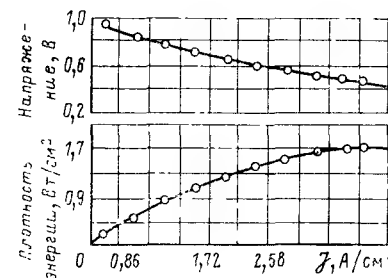


Рис. 10.31. Зависимость напряжения ячейки и плотности энергии от плотности тока.

Индексами 1 и 2 обозначены соответственные пары экспериментальных значений U и I в линейной области ВАХ.

При определении полного внутреннего сопротивления для нелинейной области ВАХ пользуются выражением

$$R = dU/dI \quad (10.4)$$

или

$$R = \frac{E - U}{I}, \quad (10.5)$$

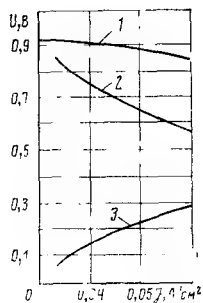


Рис. 10.32. Вольт-амперная характеристика водородного и воздушного электродов.

1 — H_2 -электрод; 2 — ячейка; 3 — воздушный электрод.

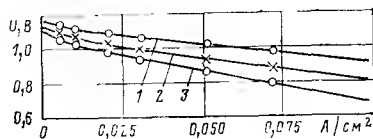


Рис. 10.33. Вольт-амперные характеристики гидразиноокислородных ТЭ при различных температурах. Электролит 6 н. КОН + 1 н. N_2H_5OH ; $P_{O_2} = 0,1$ МПа.

1 — 40°C; 2 — 20°C; 3 — 5°C.

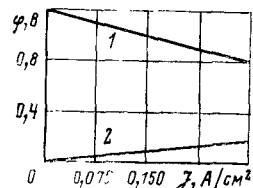


Рис. 10.34. Поляризационные кривые. 1 — катод; 2 — анод.

где E соответствует ординате точки пересечения с осью U касательной к ВАХ в исследуемой точке I .

Нагрузочная характеристика

На основе ВАХ может быть рассчитана нагрузочная характеристика, представляемая функцией $P(I)$ (мощность — ток). Примеры нагрузочных характеристик показаны на рис. 10.18 и 10.36. На рис. 10.31, как и ток, мощность отнесена к единице поверхности электродов (плотность энергии или удельная мощность).

Мощность рассчитывают для всей области экспериментальных значений I по формуле

$$P = IU. \quad (10.6)$$

График нагрузочной характеристики часто совмещают с графиком ВАХ, добавляя еще одну ось ординат для значений мощности, как показано на рис. 10.18.

Другая характеристика, рассчитываемая на основе ВАХ и представляющая собой зависимость напряжения от мощности или удельной мощности, показывает диапазон возможных мощностей ЭХГ, соответствующих не-

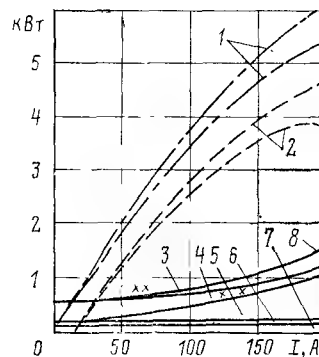


Рис. 10.35. Распределение энергии в системе.

— — — оценочные потери энергии; × — экспериментальные значения потерь энергии (кроме вентилятора теплообменника); 1 — общая; 2 — полезная; 3 — теплообменник; 4 — утечки; 5 — компрессор; 6 — насос КОН; 7 — контроль; 8 — общие.

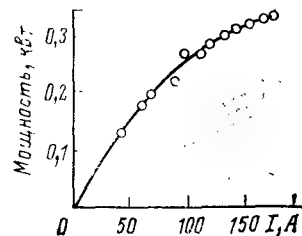


Рис. 10.36. Нагрузочная характеристика блока ЭХГ.

которой области изменения напряжения. Примеры таких характеристик показаны на рис. 10.2, 10.8, 10.12,а, 10.16, 10.37—10.39.

Расход и потребление реагентов

Полный расход реагентов может быть измерен непосредственно расходомерами на входе газов в ЭХГ. Однако погрешности расходомеров довольно велики, и более точным оказывается расчет, в ходе которого суммируют расходы на реакцию, продувку, утечки и перетекание реагентов в противоположные газовые полости и в межэлектродный зазор.

Расход и потребление реагентов на реакцию. Основную долю полного расхода реагентов составляет расход на реакцию. Средний расход реагентов G_i и суммарное их потребление на реакцию G_{it} за промежуток времени Δt можно определить двумя способами.

Используя законы Фарадея, получаем

$$G_i = \frac{\mu_i n}{z_i F \Delta \tau} \int_{\tau_1}^{\tau_2} I(\tau) d\tau, \quad (10.7)$$

где $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$; μ — молекулярная масса реагента; I — ток в ЭХГ; F — число Фарадея; z_i — множитель химического эквивалента; n — число последовательных ТЭ или групп, содержащих параллельные ТЭ; i — индекс вида реагента (например, водород или кислород); τ — время.

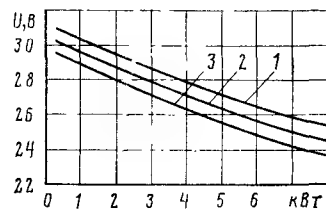


Рис. 10.37. Характеристика батареи ТЭ с жидкостным охлаждением.

1 — в начале испытаний; 2 — через 50 сут; 3 — через 100 сут

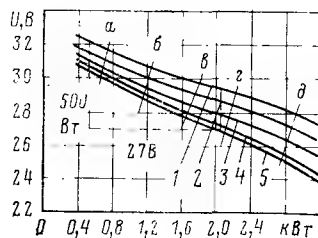


Рис. 10.38. Электрическая характеристика ТЭ с газожидкостным охлаждением.

1 — в начале испытаний; 2 — через 80 сут; 3 — через 90 сут; 4 — через 120 сут; 5 — через 125 сут (3000 ч); а — 0,054 А/см²; б — 0,107 А/см²; в — 0,16 А/см²; г — 0,214 А/см²; д — 0,267 А/см².

Потребление реагента за промежуток времени $\Delta \tau$ равно

$$G_{i\tau} = G_i \Delta \tau. \quad (10.8)$$

Средний удельный расход реагентов на реакцию g_i , представляющий собой отношение потребленной в реакции за время $\Delta \tau$ массы реагента к выработанной за то же время электроэнергии, определяют по формуле

$$g_i = \frac{\mu_i n}{z_i F \Delta \tau} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{I d\tau}{U(\tau)}. \quad (10.9)$$

Пример зависимости g от мощности показан на рис. 10.40. На рис. 10.41, хотя по оси абсцисс отложена удельная мощность, удельный расход рассчитан с учетом полной мощности секции ЭХГ.

На показанных графиках дан общий расход обоих реагентов.

Мгновенный расход реагента или расход при постоянном токе нагрузки определяется выражением

$$G_{i0} = \frac{\mu_i n}{z_i F} I. \quad (10.10)$$

Практически в расчетах принимают на каждом из промежутков времени $\Delta \tau_j$ ток нагрузки I_j и напряжение U_j неизменными и пользуются соответственно формулами

$$G_i = \frac{\mu_i n}{z_i F \sum \Delta \tau_j} \sum I_j \Delta \tau_j = \frac{\mu_i n Q}{z_i F \sum \Delta \tau_j}; \quad (10.11)$$

$$G_{i\tau} = \frac{\mu_i n}{z_i F} \sum I_j \Delta \tau_j = \frac{\mu_i n Q}{z_i F}; \quad (10.12)$$

$$g_i = \frac{\mu_i n}{z_i F \sum \Delta \tau_j} \sum \frac{\Delta \tau_j}{U_j}, \quad (10.13)$$

где Q — количество электричества, А·ч.

Другой метод определения потребления реагентов на реакцию связан с измерением количества продуктов реакции. Поясним его на примере водородно-кислородного ЭХГ, где продуктом реакции является вода,



Как видно из уравнения реакции (10.14), масса воды, которую легко измерить, точно равна сумме масс потребленных реагентов.

С помощью уравнения реакции легко выделить долю каждого реагента. Средний расход реагента

$$G_i = \frac{1}{1 + x_{\kappa}} \frac{\sum G_j \Delta \tau_j}{\sum \Delta \tau_j}, \quad (10.15)$$

где G — расход воды; индексом « κ » обозначен противоположный реагент;

$$x_{\kappa} = \frac{M_{\kappa} \mu_{\kappa}}{M_i \mu_i},$$

где M — число молей реагента (коэффициент уравнения реакции).

Потребление реагента за время Δt

$$G_{it} = \frac{1}{1+x_k} \sum_i G_i \Delta \tau_i \quad (10.16)$$

При использовании этого метода определения расхода реагентов на реакцию и их потребления необходимо учитывать изменение объема электролита за время Δt , если в ЭХГ применяется водный раствор щелочи или кислоты. При достаточно больших Δt , когда количество воды, связанное с изменением объема электролита, ΔV_b мало по сравнению с объемом выработанной воды V_b

$$\Delta V_b \ll V_b,$$

погрешностью, вызванной изменением объема электролита, можно пренебречь. В противном случае нужно выбирать моменты τ_1 и τ_2 так, чтобы объем электролита в ЭХГ был в эти моменты одинаков

$$V_1 = V_2$$

или учитывать ΔV_b по формуле

$$\Delta V_b = \gamma_2 V_2 \left(1 - \frac{C_2}{C_1}\right) = \gamma_1 V_1 \left(\frac{C_1}{C_2} - 1\right). \quad (10.17)$$

где γ и C — плотность и концентрация электролита.

Расход газов на продувку. Расход газов на продувку G_{pi} может быть измерен газовым счетчиком. Более точно измерение выполняется объемным методом. Согласно одному из этих методов продувочный газ на время измерения направляют в герметичный сосуд известного объема V , снабженный манометром, и измеряют приращение давления Δp в сосуде за время продувки. Расчет выполняют по формуле

$$G_{pi} = \rho^* V \sum_i \Delta p_i \frac{T^*}{\Delta \tau p^* T}, \quad (10.18)$$

где T — температура ТЭ в ЭХГ; $\Delta \tau$ — длительность измерения при непрерывной продувке или период продувок при периодических продувках; ρ — плотность продувочных газов; «*» указывает на то, что параметр взят при стандартных условиях.

Натекание реагентов в межэлектродный зазор, перетекание в противоположные газовые полости. Когда натекающий газ выводится в компенсационный сосуд электролита, измерение количества натекающего газа выпол-

няется аналогично измерению расхода реагентов на продувку. Поскольку натекает смесь газов, вычисления удобнее выполнять в объемных единицах либо для получения результата в массовых единицах дополнительно производить количественный анализ состава смеси натекающих газов.

Если уровень электролита в компенсационном сосуде переменный при работе под нагрузкой, следует измерение выполнять при холостом ходе или учитывать изменение объема, связанное с изменением уровня. Обычно количество натекающего газа составляет 0,1—1% потребления на реакцию.

Перетекание реагентов в противоположные газовые полости не поддается измерению на работающем ЭХГ и может быть лишь оценено теоретически или на основе специальных экспериментов. По порядку значений оно близко к количеству натекающего в межэлектродный зазор газа.

Утечки реагентов в окружающую среду через неплотности в трубопроводах и в арматуре в ЭХГ нормируются очень жестко и при нормальной работе пренебрежимо малы — порядка 0,0001—0,001% потребления на реакцию.

Коэффициент полезного действия

Термодинамика позволяет рассчитать КПД ТЭ и ЭХГ (см. гл. 2).

Обычно при расчете КПД относят полезную работу к теплоте реакции, выделяемой при потреблении соответствующего количества реагентов. Поскольку для некоторых реакций возможна утилизация энергии окружающей среды при получении полезной работы, то идеальный КПД в этом случае выше единицы. Эксергетический метод исключает такой результат, включая используемую энергию среды в располагаемую работу. Эксергетический метод пока еще не получил широкого распространения, поэтому здесь его не применяем.

Эффективный КПД ЭХГ для данного тока полезной нагрузки I_n и при пренебрежимо малых потерях реагентов может быть рассчитан из экспериментальных данных с помощью выражения

$$\eta_o = \frac{I_n U_{H_2O}}{-\Delta H_i G_{io}}, \quad (10.19)$$

где ΔH_i — энтальпия реакции, отнесенная к молю i -го реагента. Если пренебречь потерями на собственные нужды, т. е. считать $I \approx I_n$, то с учетом выражения (10.10) получим

$$\eta = \frac{z_i F U_n}{-\Delta H_i n}. \quad (10.20)$$

При работе с переменным графиком нагрузки средний КПД за время Δt определяют по формуле

$$\eta = \frac{z_i F \int_{\tau_1}^{\tau_2} I_n U_n d\tau}{-\Delta H_i n \int_{\tau_1}^{\tau_2} I d\tau} \quad (10.21)$$

или практически, принимая постоянными I , I_n и U_n в каждом из промежутков времени $\Delta \tau_j$, с помощью выражения

$$\eta = \frac{z_i F \sum I_{nj} U_{nj} \Delta \tau_j}{-\Delta H_i n \sum I_j \Delta \tau_j}. \quad (10.22)$$

Из (10.19) — (10.22) видно, что η зависит от тока или мощности ЭХГ. Пример такой зависимости показан на рис. 10.42.

Иногда в качестве интегрального показателя эффективности ЭХГ рассматривается величина, пропорциональная $1/\eta$ и представляющая собой отношение массы продуктов реакции к количеству полезной электроэнергии, выработанных за один и тот же период работы ЭХГ,

$$v = \frac{\sum G_j \Delta \tau_j}{\sum I_{nj} U_{nj} \Delta \tau_j}. \quad (10.23)$$

Зависимость характеристик от длительности работы ЭХГ

Зависимость электрических характеристик ЭХГ от времени работы является одним из важнейших показателей, определяющих работоспособность и ресурс ЭХГ. Зависимость тока нагрузки от времени или мощности от

времени (см. рис. 10.9, 10.10 и 10.11) обычно задается программой испытаний. При заданном графике нагрузки получают экспериментальную зависимость $U(\tau)$, примеры которой показаны на рис. 10.15, 10.43—10.46. Иногда по оси ординат откладывают мощность или удельную мощность (рис. 10.43, 10.47—10.49). Параметрами являются температура (рис. 10.48), плотность тока (рис. 10.44) или напряжение (рис. 10.49).

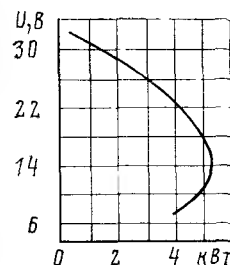


Рис. 10.39. Характеристика при перегрузках батареи ТЭ с газожидкостным охлаждением.

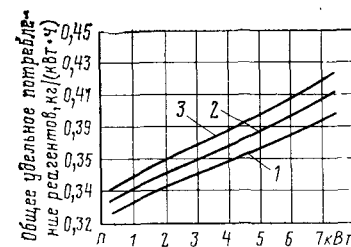


Рис. 10.40. Удельное потребление реагентов в батарее ТЭ с жидкостным охлаждением. 1 — в начале испытаний; 2 — через 50 сут; 3 — через 100 сут.

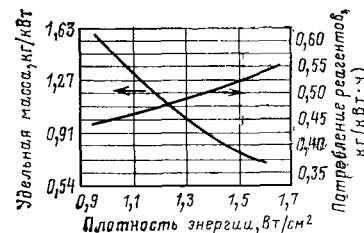


Рис. 10.41. Удельная масса и потребление реагентов в батарее ТЭ в 10 кВт.

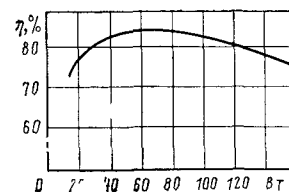


Рис. 10.42. КПД в зависимости от мощности.

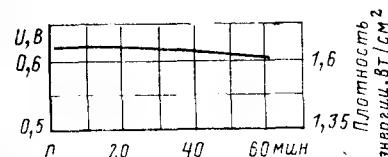


Рис. 10.43. Напряжение при кратковременной работе ТЭ при $I = 2,7 \text{ А/см}^2$.

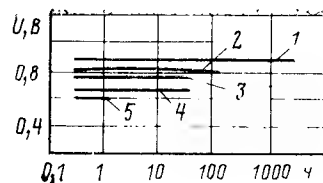


Рис. 10.44. Продолжительность работы при плотности тока. 1 — 0,16 А/см²; 2 — 0,54 А/см²; 3 — 1,07 А/см²; 4 — 2,15 А/см²; 5 — 2,7 А/см².

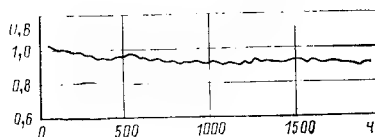


Рис. 10.45. Напряжение гидразиноокислородного ТЭ при длительной работе 40 °С; 6 н. КОН + (0,8 ÷ 1,5) н. N₂H₄ОН; pO₂ = 0,1 МПа; J = 50 · 10⁻³ А/см²; поверхность электрода 12,5 см².

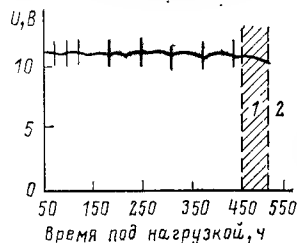


Рис. 10.46. Изменение напряжения водородно-воздушного ТЭ при 500 Вт. 1 — специальные опыты; 2 — опыты на разрушение.

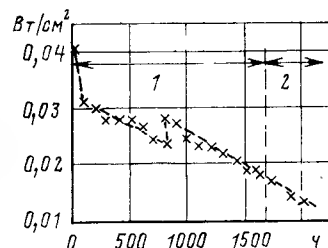


Рис. 10.47. Зависимость удельной мощности пяти соединенных последовательно ТЭ от времени. Электролит — раствор КОН + LiOH. Зона 1 — работа при плотности тока 52,6 · 10⁻³ А/см²; зона 2 — работа при плотности тока 26,3 · 10⁻³ А/см².

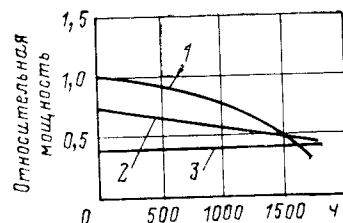


Рис. 10.48. Влияние температуры на продолжительность работы. 1 — 230 °С; 2 — 200 °С; 3 — 170 °С.

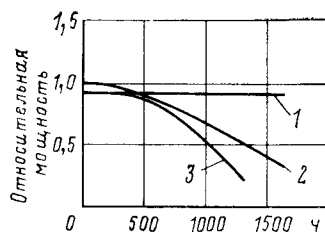


Рис. 10.49. Продолжительность работы при постоянном напряжении. 1 — 0,95 В; 2 — 0,85 В; 3 — 0,75 В.

Обобщенным показателем изменения характеристик ЭХГ в зависимости от длительности работы служит деградация напряжения D , определяемая выражением

$$D = \frac{1}{n} \frac{U_1 - U_2}{\Delta t} \quad (10.24)$$

при постоянных температуре, давлении реагентов, концентрации электролита, плотности тока, содержании примесей. Деградация является функцией времени, температуры, концентрации электролита и плотности тока (см. рис. 10.17).

Поскольку деградация обычно невелика по сравнению с отклонениями напряжения, обусловленными флуктуациями режимных параметров (t , p , C , J), большое внимание при вычислении деградации уделяют анализу погрешностей. Для уменьшения погрешностей нужно нормировать отклонения одноименных режимных параметров друг от друга в моменты t_1 и t_2 . Режимы в эти моменты должны быть установившимися. Снижению погрешности способствует также увеличение отрезка Δt .

В режиме ЭДС также происходит снижение напряжения, которое зависит от T , p , C . Исследование этих зависимостей существенно для выбора режима хранения ЭХГ и увеличения его ресурса.

Общий срок службы ЭХГ зависит от ресурса всех систем. Ресурс вспомогательных систем легче поддается прогнозированию, чем ресурс ТЭ, и может быть обеспечен соответствующими конструкторско-технологическими мероприятиями. Ресурс же батареи ТЭ зависит от большого числа факторов, влияние которых недостаточно изучено. Прогнозирование ресурса ТЭ представляется важной проблемой.

Ресурс батареи ТЭ выражается отрезком времени, в конце которого при заданных режимах работы достигаются предельно допустимые напряжение или мощность или возникают нарушения, исключающие дальнейшую эксплуатацию (разгерметизация газовых или электролитных полостей, короткое замыкание электродов, нарушение подвода реагентов или отвода продуктов реакции, термостатирования и т. п.).

Другие характеристики ЭХГ

В ходе испытаний ЭХГ кроме рассмотренных основных характеристик выявляется еще большое число обоб-

щенных показателей (удельный вес, удельный объем и т. п.) зависимостей, выполняется много измерений, наблюдений, вычислений. Некоторые примеры показаны на рисунках и приведены в подпараграфе 10.2.2.

Выявляется влияние температуры (рис. 10.3, 10.20, 10.30, 10.33, 10.48, 10.50, 10.51), давления реагентов (рис. 10.5, 10.19, 10.21, 10.22, 10.29), концентрации элек-

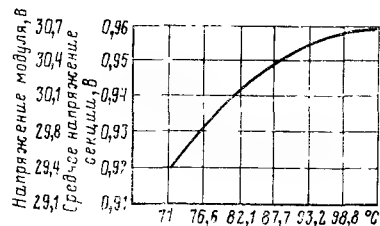


Рис. 10.50. Характеристика батареи ТЭ с газожидкостным охлаждением в зависимости от температуры батареи.

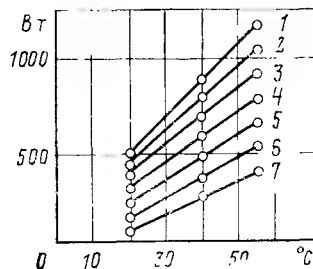


Рис. 10.51. Зависимость вырабатываемой электрической мощности от температуры электролита при различных напряжениях.

1 — 23 В; 2 — 24 В; 3 — 25 В; 4 — 26 В; 5 — 27 В; 6 — 28 В; 7 — 29 В.

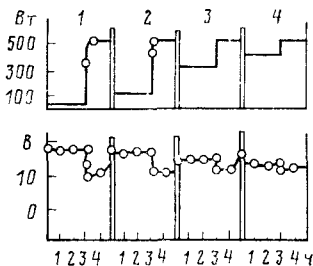


Рис. 10.52. Включение номинальной мощности после работы на малой мощности.
1 — с 0 Вт; 2 — с 100 Вт; 3 — с 300 Вт; 4 — с 400 Вт.

тролита (рис. 10.5), содержания примесей в реагентах (рис. 10.6) и в электролите (рис. 10.23). Определяются динамические характеристики (рис. 10.13 и 10.52), т. е. время выхода на режим при изменении нагрузки.

Выявляются влияние концентрации, температуры и расхода газа-носителя на режим водоотвода в ЭХГ водородно-кислородного типа (рис. 10.7). Определяется скорость выхода на режим, обусловленная разогревом за счет теплоты потерь (рис. 10.14), и тепловые потери (рис. 10.53). Выявляются удельные характеристики (рис. 10.41). Кроме того, измеряют массу и объем энергоустановки, сопротивление электрической изоляции между борнами ЭХГ и «землей», между борнами и силовым корпусом ЭХГ, а также между различными его частями. Оценивают экономические показатели (капитальные затраты, стоимость электроэнергии и т. п.). Выполняют оптимизацию параметров ЭХГ. Анализируют все случаи непредвиденных отказов, замечания о работе систем, агрегатов, контрольно-управляющей аппаратуры, разрабатывают рекомендации по совершенствованию работы.

Все эти вопросы требуют определенных методических подходов, определяемых существом задач и конкретными условиями.

10.3. АВТОМАТИЗАЦИЯ ИСПЫТАНИЙ ЭХГ

Развитие средств вычислительной техники позволило эффективно использовать их в информационно-измерительных системах (ИИС) и системах автоматизации эксперимента (САЭ) [10.3—10.6]. Большое разнообразие функциональных возможностей и широкая номенклатура гибких вычислительных средств позволяют использовать ЭВМ в качестве универсального измерительно-информационного и управляющего элемента в автоматизированной системе управления испытанием (АСУИ), сосредоточив все ее специфические и функциональные особенности в алгоритмах и программах.

Характерной особенностью создания АСУИ ЭХГ является значительное увеличение количества контролируемых параметров и управляющих сигналов при переходе от опытныхборок к промышленным образцам. При этом приходится обрабатывать широкий диапазон преобразованных сигналов, таких как напряжение, ток, температура, давление, механическое срабатывание клапанов.

Преобразованные сигналы имеют высокое уровня (вольты) и низкого уровня (милливольты).

Выбор средств вычислительной техники обусловлен возможностью наиболее экономичного перехода от простых измерений к управлению сложными стендами с использованием ранее разработанного математического обеспечения. Так, АСУИ требует работы в реальном масштабе времени и наличия системы прерывания работы центрального процессора [10.4, 10.5]. Отсутствие системы прерывания определяет необходимость циклического опроса всех параметров, что приводит к неоправданно большой избыточности информации и влечет за собой уменьшение быстродействия и увеличение объема внешних запоминающих устройств.

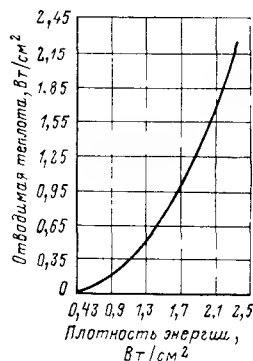


Рис. 10.53. Отвод тепла в зависимости от плотности энергии.

Разработанная в нашей стране система малых управляющих ЭВМ, имеющая интерфейс «общая шина», систему реального времени и систему прерывания, наиболее полно удовлетворяет требованиям создания АСУИ ЭХГ [10.3].

Применение микропроцессора целесообразно рассматривать как замену автоматики самого ЭХГ и переход на новейшие принципы построения систем управления.

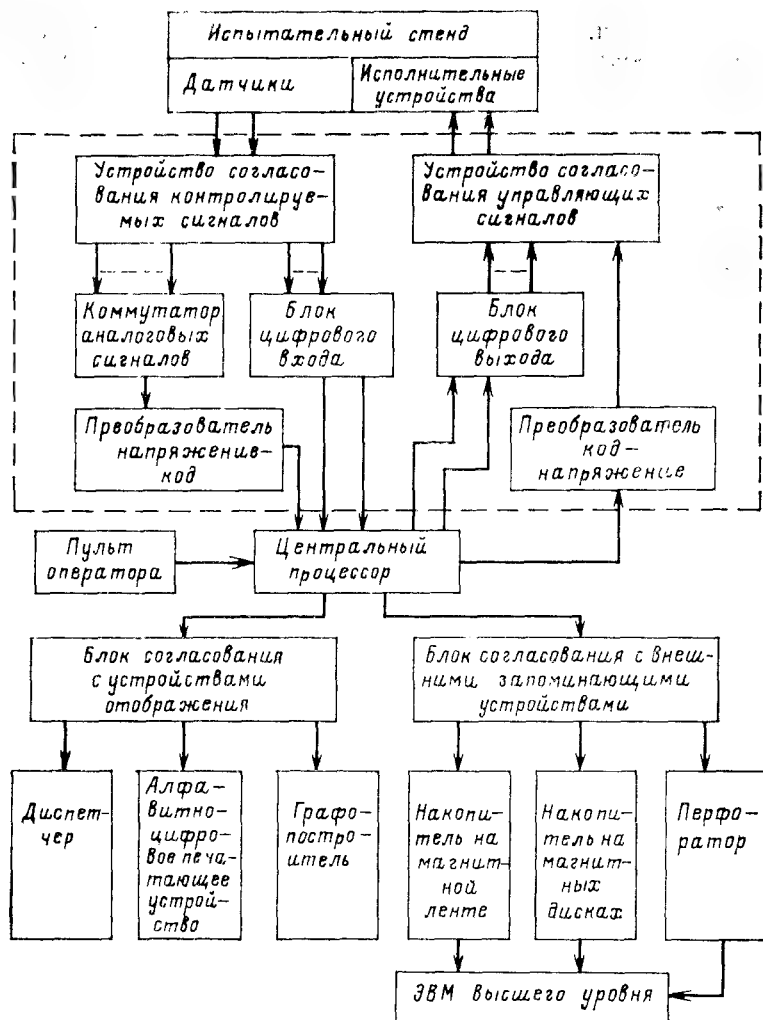


Рис. 10.54. Структурная схема автоматизированного испытательного комплекса.

Бурное развитие микроэлектроники и в особенности появление цифровых интегральных микросхем широкой номенклатуры привели к резкому снижению стоимости центрального оборудования ЭВМ, значительному повышению производительности и надежности его работы, уменьшению габаритов и потребляемой мощности. Стоимость центрального оборудования в настоящее время составляет незначительный процент общей стоимости АСУ. В этих условиях возрастает доля стоимости устройств связи с объектом (УСО) в системах управления.

Требования к УСО достаточно высокие, поскольку такие элементы, как аналого-цифровые и цифро-аналоговые преобразователи, коммутаторы аналоговых сигналов и усилители различных типов, являются основными узлами измерительного тракта управляющего вычислительного комплекса (УВК) и фактически определяют его метрологические и динамические характеристики, помехозащищенность, надежность и стоимость, а также оказывают сильное влияние на качество работы системы управления в целом.

Все вышеперечисленное определяет выбор схемы АСУИ ЭХГ. На рис. 10.54 представлена схема автоматизированного испытательного комплекса, на рис. 10.55 — схема алгоритма работы автоматизированного испытательного комплекса.

Алгоритм работы АСУИ позволяет в реальном масштабе времени проводить периодический опрос параметров ЭХГ и выдавать управляющие сигналы. Анализируя полученную информацию, программа определяет режим работы генератора и формирует массив для его последующего использования. Запомненная информация обрабатывается на ЭВМ высшего уровня с целью проведения полного анализа работы ЭХГ.

В процессе работы автоматизированного стенда происходит оперативный анализ состояния и выдача на регистрирующие устройства стандартных форм. Выдача соответствующей формы на печать может быть осуществлена по метке супервизора реального времени или по директиве оператора в любое время.

Стандартные формы содержат следующую информацию:

- форма 1 — выдается по 2-часовой метке «Результаты измерения параметров»;
- форма 2 — выдается по 24-часовой метке «Расчет параметров за сутки»;
- форма 3 — выдается по 100-часовой метке «Расчет параметров за 100 ч»;
- форма 4 — выдается только по директиве оператора «Результаты измерения и расчет ЭДС»;
- форма 5 — выдается при наличии аварийного сигнала «Информационное сообщение об аварийном параметре».

Применение автоматизированного комплекса при испытании генератора позволяет:

- повысить оперативность управления,
- повысить объективность проведения контроля параметров,
- проведение оперативной оценки по результатам расчетов основных параметров в темпе приема информации;
- проведение полной обработки полученной информации без ее предварительной обработки;
- снизить количество людей, занятых при испытании и обработке результатов, за счет исключения документирования информации и расчетных операций.

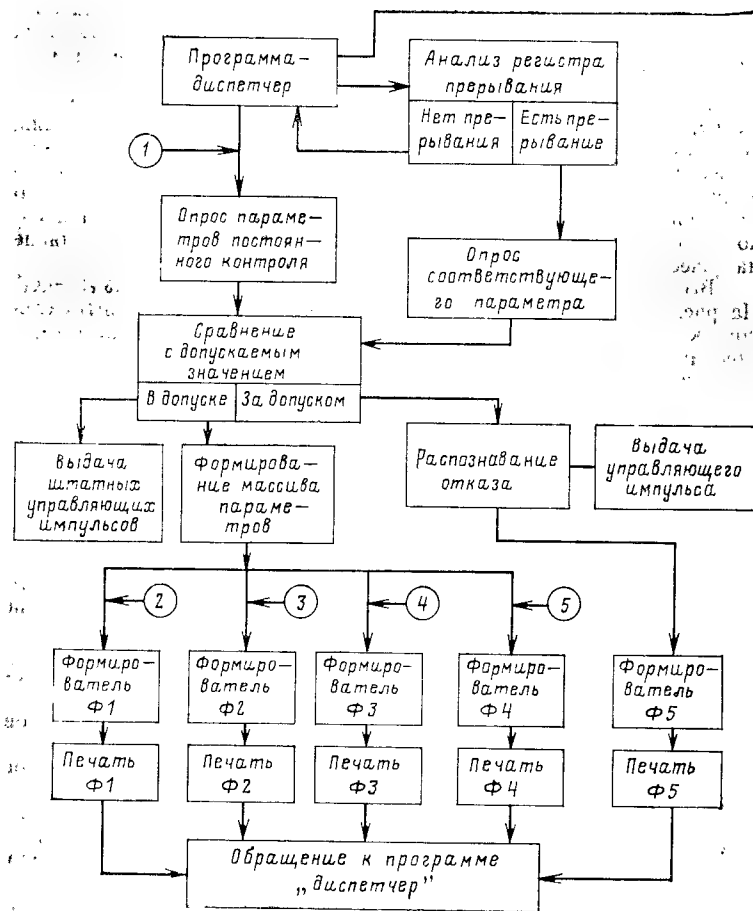
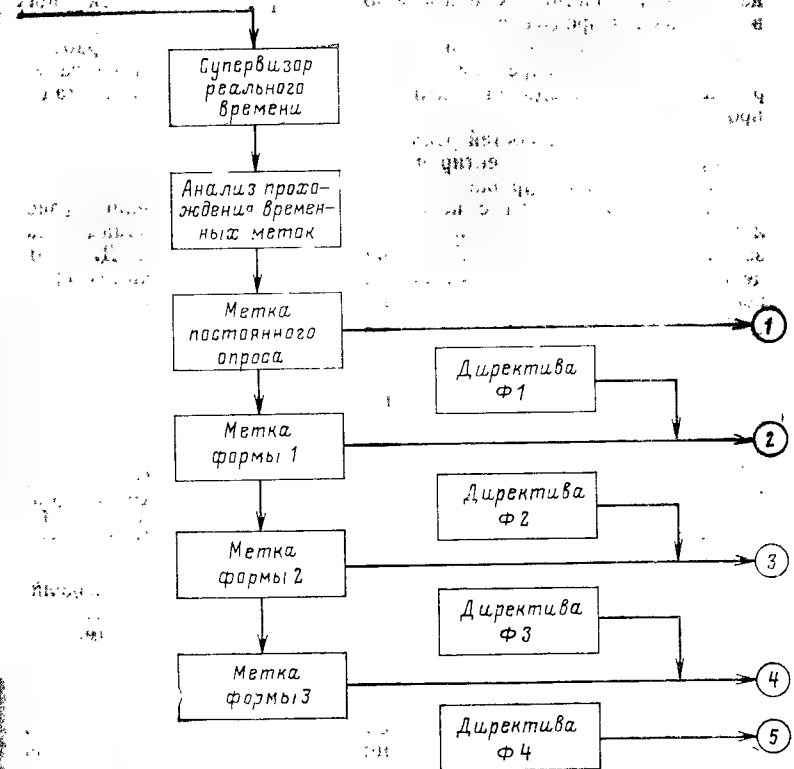


Рис. 10.55. Схема алгоритма работы



автоматизированного испытательного комплекса

10.4. ОЦЕНКА НАДЕЖНОСТИ ЭХГ

10.4.1. Оценка надежности по результатам испытаний

Особенности ЭХГ как объектов при оценке надежности определяются условиями их применения и характером протекающих в них рабочих процессов.

Современный этап развития прикладных научных разработок характеризуется внедрением методов оценки надежности на самых ранних стадиях создания изделий. Выделяют три основные стадии проектирования:

- изучение возможностей реализации;
- предварительное проектирование;
- детальное проектирование.

Анализ надежности с первых шагов создания изделий позволяет получить наиболее полную информацию по механизмам отказов и провести сравнение вариантов реализации изделия. Для этой цели используются числовые показатели, так как результат сравнения двух чисел получается однозначно.

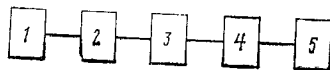


Рис. 10.56. Структурная схема надежности ЭУ.

1 — система хранения и подготовки реагентов (СХПР); 2 — система контроля и управления (СКУ); 3 — система автоматического регулирования (САР); 4 — система терморегулирования (СТР); 5 — система топливных элементов (СТЭ).

На последующих стадиях проектирования и создания изделия оценка надежности преследует цель выявления «слабых мест», физической природы отказов отдельных узлов. Это необходимо для совершенствования изделий, повышения его качества. В этом случае используются векторные показатели надежности.

На основании первого уровня декомпозиции (§ 1.1) структурная схема надежности ЭУ на основе ЭХГ в общем виде представляет собой последовательное соединение пяти функционально связанных систем (рис. 10.56).

Структурная схема общего вида характерна для автономных ЭУ длительного действия. Энергоустановки кратковременного действия могут иметь в своем составе только две системы: СХПР и СТЭ.

10.4.2. Избыточность

Надежность всей ЭУ в ряде практических задач определяется надежностью ТЭ. Отказы ТЭ обусловлены в основном процессами деградации электрических характеристик, процессами коррозии материалов, накопления в реагентных полостях вредных примесей, развития трещин. Все эти процессы характеризуются неравномерностью проявления на токогенерирующей поверхности электродов, на поверхности или в объеме электролита. Деградацию электрических характеристик можно представить как накопление локальных повреждений, которые приводят к отказу.

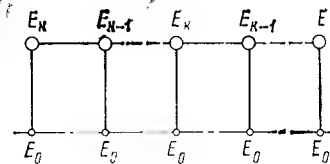


Рис. 10.57. Диаграмма состояний ТЭ.

Динамика перехода ТЭ в отказовое состояние показана на рис. 10.57: E_0 соответствует состоянию отказа (конечное состояние), $E_1, E_2, \dots, E_N$ — состояниям безотказной работы.

С постоянной интенсивностью λ ТЭ переходит в состояния $E_1, E_2, \dots, E_N$, которые соответствуют накопившимся повреждениям. В то же время ТЭ может из любого состояния с интенсивностью μ перейти в отказовое состояние в результате альтернативного отказа.

Изменение состояний ТЭ можно представить как полумарковский процесс с конечным множеством состояний. Помимо этого множества процесс может быть определен распределением вероятностей $p_i(t)$ состояний в момент t и набором интенсивностей перехода μ, λ .

Составим систему таких уравнений в соответствии с методом, предлагаемым в [10.7]

$$p'_k(t) = -(\lambda + \mu)p_k(t) + \lambda p_{k+1}(t), \quad (10.25)$$

где $k=1, 2, \dots, N-1$.

Аналогично

$$p'_N(t) = -(\lambda + \mu)p_N(t). \quad (10.26)$$

Начальные условия

$$p_N(0) = 1;$$

$$p_k(0) = 0, \quad 1 \leq k \leq N-1. \quad (10.27)$$

Плотность вероятности времени безотказной работы в этих условиях определяется как

$$q_0(t) = \lambda p_1(t) + \mu \sum_{k=1}^N p_k(t). \quad (10.28)$$

Решение системы уравнений (10.38), (10.39) с начальными условиями (10.40) дает после интегрирования и подстановки в (10.41) следующее выражение для вероятности безотказной работы за время t [10.9]:

$$P(t) = \exp(-\mu t) \left[1 - \int_0^t \frac{\lambda^N x^{N-1} \exp(-\lambda x)}{\Gamma(N)} dx \right]. \quad (10.29)$$

Если N достаточно велико, то на основании предельной теоремы гамма-распределение в выражении (10.42) можно аппроксимировать нормальным законом распределения. Тогда

$$P(t) = \exp(-\mu t) \left[1 - \Phi\left(\frac{t_m - t}{\sigma}\right) \right], \quad (10.30)$$

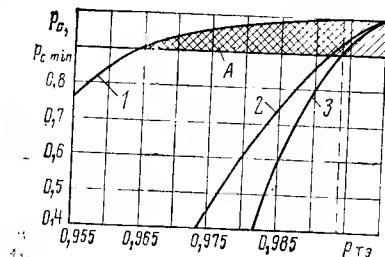


Рис. 10.58. Зависимость надежности СТЭ от надежности ТЭ и количества ТЭ в батарее.

1 — $m=8$; 2 — $m=16$; 3 — $m=32$; А — область существования схем, удовлетворяющих требованиям $P_c \geq P_{c \min}$; $P_{TЭ} \leq P_{TЭ}$; $G_c \leq G_{max}$.

где $\Phi\left(\frac{t_m - t}{\sigma}\right)$ — табулированная функция нормального распределе-

ния; t_m , σ — математическое ожидание и среднеквадратическое отклонение времени работы до отказа.

Такое приближение корректно, если значение параметра достаточно велико по сравнению с σ . Практически это выполняется для всех типов ТЭ. Выражение (10.43) позволяет учесть как внезапные отказы с интенсивностью λ , так и отказы, вызванные накоплением локальных повреждений. Одним из способов уменьшения чувствительности ТЭ к локальным повреждениям является введение избыточности повреждаемого узла. В первую очередь это относится к токогенерирующим узлам.

Для предупреждения отказов альтернативного типа применяется блочное резервирование. Пусть система ТЭ состоит из M блоков, соединенных электрически в параллельно-последовательную цепь (см. рис. 10.56). Каждый блок в случае отказа одного из составляющих его ТЭ по командам СУК может быть отключен из коммутационных связей.

Оценка надежности таких схем проводится методом статистического моделирования Монте-Карло. Все множество состояний разбивается на два подмножества рабочих состояний и отказовых. Если число блоков невелико, то можно приближенно оценить надежность схемы по биномиальному распределению.

Состояния СТЭ с различными вариантами отказов блоков являются событиями несовместными, поэтому работоспособных состояний будет не бесконечное число. Вероятность работоспособного состояния СТЭ P_c , когда количество отказов не превышает их допустимого числа $n_{доп}$, определяется по соотношению

$$P_c = \sum_{n=0}^{n_{доп}} C_M^n P_{бл}^{M-n} (1 - P_{бл})^n, \quad (10.31)$$

где $P_{бл}$ — вероятность безотказной работы блока; C_M^n — число сочетаний из M по n .

Если основным требованием к ЭУ является обеспечение нагрузки напряжением не ниже допустимого $U \leq U_{доп}$, то это равносильно условию сохранения в любом вертикальном ряду хотя бы одного работоспособного блока. Существует еще дополнительное ограничение по максимально допустимому току через блок. На интервале плотностей тока $0 < I < I_{пред}$ можно принять, что отказы

блоков независимы. Тогда выражение (10.44) примет вид

$$P_c = \sum_{n=0}^a C_M^n P_{бл}^{M-n} (1 - P_{бл})^n + \sum_{n=a}^{n_{доп}} \left[C_M^n - L \frac{1}{n} C_k^{a+1} C_{M-(a+1)}^{n-(a+1)} \right] P_{бл}^{M-n} (1 - P_{бл})^n, \quad (10.32)$$

где k — количество горизонтальных рядов схемы; L — количество вертикальных рядов; M — общее количество блоков; n — количество отказов; $n_{доп}$ — допустимое количество отказов в схеме; a — количество допустимых отказов из k .

10.4.3. Ускоренные испытания

Ускоренные испытания позволяют определить показатели надежности изделий в более короткие сроки, чем при номинальных режимах эксплуатации. Эти испытания призваны давать оперативную оценку конструктивным и технологическим усовершенствованиям в ТЭ. Продолжительность работы ТЭ превышает тысячи часов, вследствие этого проведение обычных испытаний оказывается нецелесообразным.

Здесь будет рассмотрен метод форсированных испытаний, для проведения которых необходимо располагать зависимостью между выходным контролируемым параметром изделия и параметрами эксплуатации. Эта зависимость устанавливается предварительными исследованиями по результатам испытаний и должна обладать свойством инвариантности. Принцип инвариантности формулируется так: производство может изменять значения параметров изделий, но не может нарушать функциональной зависимости между ними.

Пусть функция распределения отказов, определенная по результатам предварительных испытаний, имеет вид [10.8]

$$f(t) = a' \lambda \exp(-\lambda t) + \sum_{i=1}^{i=2} a_i \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{[t_{mi} - t]^2}{2\sigma_i^2}\right), \quad (10.33)$$

где a' , a_i — весовые коэффициенты; λ — интенсивность отказов альтернативного типа; σ_i^2 — дисперсия отказов i -го типа; t_{mi} — математическое ожидание отказов i -го типа.

Отказы, подчиняющиеся экспоненциальному распределению, заложены в технологии изготовления изделия. Отказы, распределенные по нормальному закону с математическим ожиданием t_{m1} и t_{m2} , возникают под воздействием параметров y_1 и y_2 .

Смысл ускоренных испытаний в данном случае заключается в том, чтобы за время испытаний t_k в утяжеленном режиме получить такое же значение вероятности отказа Q_k , как и за время эксплуатации в номинальном режиме Q_n .

$$Q_k = a' [1 - \exp(-\lambda t)] + a_1 \left[1 - \Phi\left(\frac{t_{m1} - t}{\sigma_1}\right) \right] +$$

$$+ a_2 \left[1 - \Phi \left(\frac{t_{M2} - t}{\sigma_2} \right) \right]; \quad (10.34)$$

$$Q_n = a' [1 - \exp(-\lambda^* t)] + a_1 \left[1 - \Phi \left(\frac{t_{M1}^* - t_n}{\sigma_1^*} \right) \right] + \\ + a_2 \left[1 - \Phi \left(\frac{t_{M2}^* - t}{\sigma_2^*} \right) \right], \quad (10.35)$$

где t_n — время проведения ускоренных испытаний; λ^* , t_{M1}^* , t_{M2}^* , σ_1^* , σ_2^* — параметры закона распределения при испытаниях в утяжеленном режиме; $\Phi(t, \sigma)$ — табулированная функция нормального распределения.

Количество отказов альтернативного типа не изменяется с изменением режима испытаний, в то время как отказы, обусловленные физико-химическими процессами, будут проявляться раньше, чем при испытаниях в номинальном режиме.

Обработка результатов испытаний дает следующие зависимости:

$$\left. \begin{aligned} t_{M1}^* &= b_0 + \sum_{i=1}^n b_i y_i + \sum_{i,j=1}^n b_{i,j} y_i y_j + \sum_{i=1}^n b_{i,i} y_i^2 + \\ &\quad + \sum_{j=1}^n b_{j,j} y_j^2 + \dots; \\ \sigma_i^* &= d_0 + \sum_{i=1}^n d_i y_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n d_{i,j} y_i y_j + \sum_{i=1}^n d_{i,i} y_i^2 + \\ &\quad + \sum_{j=1}^n d_{j,j} y_j^2 + \dots, \end{aligned} \right\} \quad (10.36)$$

где n — число испытаний; b_i , d_i — коэффициенты регрессии, которые определяются как

$$b_i = \frac{1}{n} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n t_{i,j} y_i; \quad d_i = \frac{1}{n} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n \sigma_{i,j} y_i.$$

Выразить y_i и y_j в явном виде из последней системы уравнений (10.51) нельзя. Необходимо для выбранного из физических соображений параметра y_1 с учетом уравнения связи, полученного из системы уравнений (10.50),

$$t_{M2}^* - t_{M1}^* = \sigma_2^* u(p_2) - \sigma_1^* u(p_1) \quad (10.37)$$

найти соответствующее значение параметра y_2 и время испытаний t_n .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1.1. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. — М.: Высшая школа, 1975.—568 с.
- 1.2. Лидоренко Н. С., Мучник Г. Ф. Перспективы и научные проблемы применения методов непосредственного получения электроэнергии из химических топлив. — Известия АН СССР. Энергетика и транспорт, 1973, № 2, с. 15—27.
- 1.3. Fuel cell technology program. — East Hartford Conn.: Pratt and Whitney Aircraft, 1972.—82 p.
- 1.4. Fuell cell technology program. Final report. — East Hartford, Conn.: Pratt and Whitney Aircraft, 1973.—66 p.
- 1.5. Peak W. R., Schiller T. G. Circulating electrolyte fuel cell powerplant. — East Hartford, Conn.: Pratt and Whitney Aircraft, 1971.—56 p.
- 1.6. Sanderson R. A., Landau M. B., Spadone D. M. Fuel cell powerplant for deep submergence vehicles. — New York: Soc. Auto Engrs, 1971.—5 p.
- 1.7. Kordesch K. V. City car with H₂-air fuel cell/ Lead battery. — Proceedings of the 1971. Energy Conversion Engineering Conference. New York: Soc. Auto Engrs. Paper 719015, 1971.
- 1.8. Aronson R. B. Fuel cells — a sleeper in the energy. — Nach Des., 1977, vol. 19, № 4, p. 20—22, 24.
- 1.9. Swinkels D., Hoffman L. W., Schaw J. G. Power generation via high temperature fuel cells. — Engineering and Ecology Thermofluids Conference. Sydney, Institution of Engineers, 1972, p. 111—117.
- 1.10. Vielstich W., Schmidt H. Entwicklungstendenzen und Möglichkeiten der technischen Anwendung. — Chemie Ingenieur Technik, 1970, Bd 42, № 1.
- 1.11. Stevews B. Effect of fuel cell power plant on future automobile design. — Soc. Auto Engrs J., 1961, vol. 69, № 3, p. 28—31.
- 2.1. Феттер Е. Электрохимическая кинетика/ Пер. с нем. — М.: Химия, 1967.—856 с.
- 2.2. Кириллин В. А., Сычев В. В., Шейндлин А. Е. Техническая термодинамика. — М.: Энергия, 1974.—447 с.
- 2.3. Лидоренко Н. С., Новиков И. И. Термодинамические аспекты проблемы непосредственного преобразования химической энергии в электрическую. — Известия АН СССР. Энергетика и транспорт, 1969, № 6, с. 93—101.
- 2.4. Современные проблемы электрохимии. — М.: Мир, 1971.—450 с.
- 2.5. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Основы теоретической электрохимии. — М.: Высшая школа, 1978.—239 с.
- 2.6. Догонадзе Р. Р., Курланов А. М. Итоги науки. Физическая химия. — М.: ВИНТИ, 1973.—220 с.

- 2.7. **Электронная структура металлов и ее роль в каталитических процессах/** Н. С. Лидоренко, А. А. Измestьев, И. Г. Медвед, Г. Ф. Мучник. — Доклады АН СССР, 1975, т. 223, № 3, с. 639—642.
- 2.8. **Singh N., Prakash S.** Phonon frequencies and cohesive energies of copper, silver and gold. — *Phys. Rev.*, 1973, vol. B8, № 12, p. 5532—5544.
- 2.9. **Бонч-Бруевич В. Л., Гласко В. Б.** Доклады АН СССР, 1959, т. 124, с. 1015.
- 2.10. **Хейне В., Коэн М., Уэпт Д.** Теория псевдопотенциала. — М.: Мир, 1973.—220 с.
- 2.11. **Ройтер В. А., Голодец Г. И.** Введение в теорию кинетики и катализа. — Киев: Наукова думка, 1971.—258 с.
- 2.12. **Лидоренко Н. С., Попов Д. А., Сушко В. Н.** Аномальное проникновение электромагнитного поля вдоль границы раздела фаз. — *Электричество*, 1978, № 1, с. 1—6.
- 3.1. **Фильштих В.** Топливные элементы. — М.: Мир, 1968. — 419 с.
- 3.2. **Коровин Н. В.** Электрохимические генераторы. — М.: Энергия, 1974.—207 с.
- 3.3. **Топливные элементы с ионообменными мембранами/** В. Н. Баранов, Н. В. Вдовиченко, В. М. Власов, А. М. Иванов, Г. Ф. Мучник, И. Б. Рубашов, Л. С. Табакман. — *Электрохимия*, 1972, т. 8, № 5, с. 694—698.
- 3.4. **Vacon F. T.** Fuel cells: past, present and future. — *Electrochim. Acta*, 1969, vol. 14, № 7, p. 569—585.
- 3.5. **Чизмаджев Ю. А.** Некоторые вопросы теории газовых пористых электродов. — *Электрохимия*, 1966, т. 2, № 1, с. 3—43.
- 3.6. **Федотов Н. А.** Полупогруженные электроды и пористые электроды регулярной структуры. — В кн.: *Топливные элементы. Кинетика электродных процессов.* — М.: Наука, 1968, с. 76—99.
- 3.7. **Головкин Ю. И., Василитов И. П., Кучинский Е. М.** Об основах расчета эффективных параметров пористых газодиффузионных электродов регулярной (глобулярной) структуры. — *Электрохимия*, 1968, т. 4, № 2, с. 166—171.
- 3.8. **Коровин Н. В.** Определение эффективного сопротивления и коэффициента диффузии в жидкостном пористом электроде. — *Электрохимия*, 1966, т. 2, № 10, с. 1203—1204.
- 3.9. **Пространственное распределение электрохимического процесса в гидрофобном газодиффузионном электроде/** А. Н. Баранов, Г. В. Штейнберг, Ю. Г. Чирков, В. С. Багоцкий. — *Электрохимия*, 1972, т. 8, № 10, с. 1447—1450.
- 3.10. **Прикладная электрохимия/** Под ред. А. Л. Ратиняна. — М.: Химия, 1974.—492 с.
- 3.11. **Ксенжек О. С., Калиновский Е. А.** Окисление водорода на пористом никелевом электроде. — *Журнал прикладной химии*, 1964, т. 37, № 3, с. 541—547.
- 3.12. **Теория воздушного гидрофобизированного электрода. II.** Предельные токи, их зависимость от парциального давления кислорода/ Ю. Г. Чирков, Г. В. Штейнберг, А. П. Баранов, В. С. Багоцкий. — *Электрохимия*, 1973, т. 9, № 5, с. 659—662.
- 3.13. **Теория воздушного гидрофобизированного электрода. III.** Режимы генерации тока, высокие концентрации гидрофобизатора/ Г. В. Штейнберг, Ю. Г. Чирков, А. П. Баранов, В. С. Багоцкий. — *Электрохимия*, 1974, т. 10, № 2, с. 322—326.
- 3.14. **Механизм генерации тока в гидрофобизированных электродах/** Ю. Г. Чирков, Г. В. Штейнберг, А. П. Баранов, А. В. Дрибинский. — В кн.: *Пятое всесоюзное совещание по электрохимии. Тезисы докладов.* М., 1974, с. 486—488.
- 3.15. **Гидрофобные кислородные (воздушные) угольные электроды. I.** Структурные, физические и электрохимические характеристики электродов, гидрофобизированных политетрафторэтиленом/ Н. Иллев, С. Гамбурцев, А. Кашева, Е. Ваканова, И. Муховски, Е. Будевски. — *Известия отделения химии Болгарской Академии Наук*, 1974, т. 7, № 2, с. 223—231.
- 3.16. **Peak W. R., Schiller J. G.** Circulating electrolyte fuel cell powerplant. — Final report, Pratt Whitney Aircraft, 1971.—56 p.
- 3.17. **Camp R. N., Baker B. S.** Low cost air cathodes. — In: 7-th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference. San-Diego, Calif., American Chemical Soc., 1972, p. 7—12.
- 3.18. **Cnobloch H., Nischik H., Pantel K.** 100 W hydrogen-oxygen fuel cell plant with low maintenance requirements. — *Siemens-Z*, 1971, Bd 45, № 12, S. 933—939.
- 3.19. **Каган Н. М., Иванова А. Б., Маринова Р. М.** Особенности восстановления высокодисперсной окиси платины. — *Порошковая металлургия*, 1976, № 12, с. 9—11.
- 3.20. **Фасман А. Б., Горохов А. П., Сокольский О. В.** Модифицирование платиновой черны хлоридами щелочноземельных металлов. — *Журнал физической химии*, 1972, т. 46, № 8, с. 2015—2018.
- 3.21. **Особенности хемосорбции водорода на некоторых платиновых катализаторах/** Н. М. Каган, Г. Ф. Мучник, Ю. Н. Писарев, Я. Н. Каллер, В. А. Панченко. — *Электрохимия*, 1973, т. 9, № 10, с. 1498—1500.
- 3.22. **Binder H., Koeling A., Sandstede G.** Raney catalysts. — In: *Electrocatalysis to fuel cell.* Washington, 1972, p. 15—31.
- 3.23. **Shropshire J. A., Okrent E. N., Horowitz H. N.** Процессы, лимитирующие работу углеводородных электродов. — *Инф. бюлл. Прямое преобразование тепловой энергии в электрическую и топливные элементы*, 1968, вып. 6(71), с. 142—150.
- 3.24. **Юсти Э., Винзель А.** Топливные элементы. — М.: Мир, 1964.—480 с.
- 3.25. **Фасман А. Б., Сокольский Д. В.** Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов. — *Алма-Ата: Наука*, 1968.—130 с.
- 3.26. **Каган Н. М., Каричев З. Р., Маринова Р. М.** О величине никелевой поверхности скелетных никелевых катализаторов. — *Электрохимия*, 1976, т. 12, № 11, с. 1738—1740.
- 3.27. **Лидоренко Н. С., Каган А. С., Каган Н. М.** К структуре скелетных никелевых катализаторов. — *Доклады АН СССР*, 1969, т. 185, № 5, с. 1104—1105.
- 3.28. **Dislocations and active centers of catalysis and chemical action in silver/** I. Uhara, S. Kishimoto, Y. Ioshida, T. Hikino. — *J. Phys. Chem.*, 1965, vol. 69, p. 380.
- 3.29. **Woodward S. W.** The effects of dislocation density and crystal orientation on the kinetics of the catalyzed oxidation of ethylene over a single crystal of silver. — *J. Catal.*, 1972, vol. 25, p. 292.
- 3.30. **Мартинян С. О., Шепелин В. А., Касаткин Э. В.** Эллипсометрическое и электрохимическое изучение процесса образования

- перфосфатов на платиновом электроде. — Электрохимия, 1978, т. 14, № 1, с. 171.
- 3.31. **Дадаян К. А., Савченко В. И., Боресков Г. К.** Изучение хемсорбции кислорода и начальной стадии окисления монокристалла никеля с ориентацией (100) методами дифракции медленных электронов и Оже-спектроскопии. — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 1, с. 189.
- 3.32. **Specular reflection studies of cold electrodes in situ/ T. Takamura, K. Takamura, W. Nippe, E. Jeager.** — Journal of the Electrochemical Society, 1970, vol. 117, № 5, p. 626.
- 3.33. **Кардона М.** Модуляционная спектроскопия. — М.: Мир, 1972. — 416 с.
- 3.34. **Маркин В. С.** Капиллярные явления в распределенных электрохимических системах. — В кн.: Топливные элементы. Кинетика электродных процессов. — М.: Наука, 1968, с. 48—75.
- 3.35. **Исследование натекания рабочих газов в электролитные камеры топливных элементов/ Г. Ф. Мучник, И. Б. Рубашов, В. М. Власов, Е. А. Ганин, З. Р. Каричев, В. П. Постановов.** — Электрохимия, 1972, т. 8, № 5, с. 690.
- 3.36. **В. М. Власов, З. Р. Каричев.** Влияние электрохимических процессов на перенос газа через пористую электропроводную мембрану. — Электрохимия, 1976, т. 12, № 9, с. 1468.
- 3.37. **Электрохимическое перетекание водорода через электрод в топливных элементах/ В. С. Багоцкий, Ю. М. Вольфович, Ю. П. Голин, Н. М. Данченко, В. С. Карякин, А. Т. Овчинников, О. В. Чумаковский.** — Электрохимия, 1977, т. 13, № 4, с. 525.
- 3.38. **Fishman J. H., Koslov K. H., Palmer N. I.** Spontaneous bubbling at porous hydrophobic membranes. — Nature, 1966, vol. 211, p. 1400.
- 3.39. **Дружинин Н. Г., Онишук В. А., Чизмаджаев Ю. А.** Об аномальном натекании газа в жидкость через пористую гидрофобную мембрану. — Электрохимия, 1972, т. 8, № 5, с. 686.
- 3.40. **Власов В. М., Маняхин С. М.** Аномальное натекание газа в жидкость через пористую гидрофобную мембрану. — Электрохимия, 1979, т. 15, № 3, с. 441—444.
- 3.41. **Bannochie G.** Same aspects of mass transport at porous fuel cell electrode. — In: 7-th International Symposium of Power Sources, Brighton, U. K., 1968, Sept., p. 24.
- 3.42. **Теория воздушного гидрофобизированного электрода. IV. Зависимость тока от парциального давления кислорода в области средних концентраций гидрофобизатора/ Ю. Г. Чирков, Г. В. Штейнберг, А. П. Баранов, В. С. Багоцкий.** — Электрохимия, 1974, т. 10, № 2, с. 326—330.
- 3.43. **Shoor S. K., Walker R. D., Kubbins K. E.** Solting out of nonpolar gases in aqueous potassium hydroxide solutions. — The Journ. of Phys. Chem., 1969, vol. 73, № 2, p. 312—315.
- 3.44. **Tham M. K., Walker R. D., Cubbins K. E.** Diffusion of oxygen and hydrogen in aqueous potassium hydroxide solutions. — The Journ. of Phys. Chem., 1970, vol. 74, № 8, p. 250—253.
- 3.45. **Giner J., Parry J. M., Smith S. M.** Preparation and characterization of Pt-black for anodic Hydrocarbon oxidation. — Amer. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem., 1967, vol. 11, № 3, p. 123—133.
- 4.1. **Gutbier H., Grüne H., Strasser K.** Platin-metall-free H_2/O_2 fuel cell aggregates of high power density. — World Electrotechnical Congress, 1977, 21—25 June, Moscow, pap. 36, sect. 5B.
- 4.2. **Gidaspow D., Baker B. S.** Heat transfer in a fuel cell battery: maximum battery temperatures. — Chemical Engineering Progress, 1967, vol. 63, № 5, p. 63—73.
- 4.3. **Меерович И. Г., Мучник Г. Ф.** Лимитирующее влияние тепловых режимов на характеристики топливных элементов. — Инженерно-физический журнал, 1973, т. 24, № 6, с. 1010—1014.
- 4.4. **Mass transport and heat transfer in fuel cell systems/ G. E. Evans, N. Hilvety, G. E. Winters, R. V. Bayley.** — Chemical Engineering Progress Symposium Series, 1967, vol. 63, № 75, p. 26—30.
- 5.1. **Liebhaufsky H. A., Cairns E. J.** Fuel cells and fuel batteries. — New York: John Wiley and Sons, 1968. — 692 p.
- 5.2. **Физико-технические проблемы преобразования химической энергии в электрическую/ Н. С. Лидоренко, В. Е. Дмитриенко, Ф. Р. Юппец, Г. Ф. Мучник, Н. А. Зайденман.** — Известия АН СССР. Сер. Энергетика и транспорт, 1968, № 4, с. 3—14.
- 5.3. **Bender P. I.** The fuel cell commercial in the 70st. — Power, 1971, vol. 115, № 4, p. 60—61.
- 5.4. **Strasser K.** Kompakte Brennstoffzellen-Aggregate hoher Leistungsdichte in Modultechnik. — ETZ-A, 1980, Bd A101, № 22, S. 1218—1221.
- 5.5. **Bacon F. T.** The medium temperature hydrogen/ oxygen (air) cell. — In: Fuel cells, New York: Amer. Inst. Chem. Eng., 1963, p. 66—73.
- 5.6. **Cnobloch H., Nischik H., Pantel K.** 100-W-Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzellenanlage für wartungsarmen Betrieb. — Siemens-Z., 1971, Bd 45, № 12, S. 933—939.
- 5.7. **Топливные элементы. Сб. статей/ Под ред. В. Митчелла, пер. с англ.** — Л.: Судостроение, 1966. — 376 с.
- 5.8. **Лыков А. В.** Теория сушки. — М.: Энергия, 1968. — 471 с.
- 5.9. **Воронов А. А.** Основы теории автоматического управления. — Л.: Энергия, 1965. — 396 с.
- 5.10. **Касаткин А. Г.** Основные процессы и аппараты химической технологии. — М.: Госхимиздат, 1960. — 830 с.
- 5.11. **Берман Л. Д.** О критериях подобия для совместно протекающих процессов тепло- и массообмена в гетерогенных системах. — Журнал технической физики, 1958, т. 28, вып. 11, с. 2617—2629.
- 5.12. **Леонтьев А. И.** Инженерные методы расчета трения и теплообмена на проникаемой поверхности. — Теплоэнергетика, 1972, № 9, с. 19—24.
- 5.13. **Патанкар С., Сполдинг Д.** Тепло- и массообмен в пограничных слоях. — М.: Энергия, 1971. — 128 с.
- 5.14. **Бобе Л. С., Солоухин В. А.** Экспериментальное исследование тепло- и массообмена при конденсации пара из парогазовых смесей в условиях вязкостного и вязкостно-гравитационного режимов течения. — Теплофизика высоких температур, 1973, т. 11, № 1, с. 123—127.
- 5.15. **Семенин В. М.** Теплоотдача влажного воздуха при конденсации пара. — Теплоэнергетика, 1956, № 4, с. 11—15.
- 5.16. **Бакластов А. М., Сергазин Ж. Ф.** Тепло- и массоотдача при конденсации пара из влажного воздуха. — Известия высших учебных заведений. Энергетика, 1965, № 2, с. 59—64.
- 5.17. **Пчелкин Ю. Н.** Тепло- и массоотдача влажного воздуха. — Теплоэнергетика, 1961, № 6, с. 72—75.

- 5.18. Гордон А. Р., Самойлов Г. В., Стародубов Л. С. Уточненный расчет пересыщения при тепло- и массообмене в среде подвижного газа. — Инженерно-физический журнал, 1978, т. 35, № 2, с. 303—306.
- 5.19. Летников Ф. А., Кашеева Т. В., Минцис А. Ш. Активированная вода. — Новосибирск: Наука, 1976.—214 с.
- 5.20. Дейч М. Е. Техническая газодинамика. — М.—Л.: Госэнергоиздат, 1961.—671 с.
- 5.21. Бобе Л. С., Солоухин В. А. Тепло- и массообмен при конденсации пара из парогазовой смеси при турбулентном течении внутри трубы. — Теплоэнергетика, 1972, № 9, с. 27—30.
- 5.22. Амелин А. Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. — М.: Химия, 1966.—186 с.
- 5.23. Бобе Л. С., Малышев Д. Д. К расчету конденсации пара при поперечном обтекании труб парогазовой смесью. — Теплоэнергетика, 1971, № 12, с. 84—86.
- 5.24. Heyser A. Wärmeübergang und Stoffübertragung bei grossen Partialdruckdifferenzen. — Chemie-Ingenieur-Technik, 1956, № 3, S. 161—164.
- 6.1. Нидрах Л. В., Грабб В. Т. Топливные элементы с ионообменными мембранами. — [5.7], с. 225—268.
- 6.2. Niedrach L. W., Crubb W. T., Fickett A. P. The current status of ion exchange membrane fuel cell. — General electric company, report № 71-C-303, October, 1971, p. 36.
- 6.3. Maget H. I. R. The ion exchange membrane fuel cell. — In: [10, 2], p. 425—494.
- 6.4. Liebhafsky H. A., Cairns E. G. Fuel cells and fuel batteries. — New-York: John Wiley and Sons, 1968, p. 692.
- 6.5. Рыжов М. Г., Ваучский Ю. П., Ларин А. М. Химическая стойкость мембран на основе трифторстирола. — Пластические массы, 1977, № 2, с. 7—8.
- 6.6. Свойства перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК/Ю. А. Пашин, Н. А. Дрейман, А. И. Андреева, О. И. Манечкина. — Пластические массы, 1977, № 8, с. 7—8.
- 6.7. Карпова Р. А., Пузанова Н. В. Исследование сорбционных свойств и электропроводности ионообменных мембран. — В кн.: Пятое всесоюзное совещание по электрохимии. Тезисы докладов. Т. II. М.: 1974. с. 329—331.
- 6.8. Пашин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. — Л.: Химия, 1978, 229 с.
- 6.9. Быстров Г. С., Григорьева Г. А., Николаев Н. И. Исследование системы ионит-растворитель методом ядерного магнитного резонанса. — Успехи химии, 1976, т. XLV, вып. 9, с. 1621—1645.
- 6.10. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов/ Пер. с англ. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
- 6.11. Гурьянов М. В., Дмитриенко В. Е., Серебрянский В. Т. Методика расчета элементов ЭХГ. — Электрохимическая промышленность. Химические и физические источники тока, 1973, вып. 7, с. 8—12; вып. 8, с. 3—6; вып. 9, с. 7—9.
- 6.12. Ханин А. Б., Аладжалова Н. А., Федотов Н. А. Электрохимическое окисление водорода на платине в присутствии катионообменной мембраны. — Электрохимия, 1967, т. 3, № 6, с. 700—704.
- 6.13. Rice W. E., Bell D. Status of shuttle fuel cell technology program. — In: 7th Intersoc. Energy Convers. Eng. Cons. Proc., 1972, p. 390—395.
- 6.14. Ceynowa J., Wodzki R. Dwuwarstwowe elektrody węglowe do ogniwa poliowego z membrana kationowa. — Chemia stosowana, 1977, vol. XXI, № 3—4, s. 359—367.
- 6.15. Krumbein S. I., Russell R. R. Experimental techniques in fuel cell research. — Electrochemical Technology, 1966, vol. 4, № 9, p. 471—475.
- 6.16. Лидоренко Н. С., Новиков И. И. Термодинамические аспекты проблемы непосредственного преобразования химической энергии в электрическую. — Известия АН СССР. Энергетика и транспорт, 1969, № 6, с. 93—101.
- 6.17. Современные проблемы электрохимии/ Пер. с англ. — М.: Мир, 1971.—450 с.
- 6.18. Lidorenko N. S., Muchnic G. F., Tabackman L. S. Kinetics of processes devices with quasi-solid polymeric electrolyte. 29th meeting intersoc. of electrochemistry. — Budapest, Hungary, extended abstracts, 1978, p. 119—121.
- 6.19. Faulkes F. R., Graydon W. F. Hydrogen-oxygen ion-exchange membrane fuel cells. — The Canadian Journ. of Chemical Eng., 1969, vol. 47, p. 171—176.
- 6.20. Теория воздушного гидрофобизированного электрода/ Ю. Г. Чирков, Г. В. Штейнберг, А. П. Баранов, В. С. Багоцкий. — Электрохимия, 1973, т. 9, № 5, с. 655—659.
- 6.21. Nuttall L. I. Solid polymer electrolisis fuel cell. Status report 10th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf., New-Ark, 1975, p. 210—217.
- 6.22. Edwards R. N., Nuttall L. I. Storable fuel cell powerplants for undersea applications. — Society of Automotive Eng. National powerplant meeting, Cleveland, Ohio, 1969, booklet № 690—729, p. 1—7.
- 6.23. Ханин А. Б. О контакте электрода с катионообменной мембраной при электрохимическом окислении водорода. — Электрохимия, 1966, т. 2, № 12, с. 1491—1492.
- 7.1. Euler K. S. Energiequellen für Herzschrittmacher. — Electro-techn. Z., 1970, Aug, S. 477—478.
- 7.2. Whiteway F. E. Sources in bioelectrical engineering. — Electron and Power, 1970, 16 Aug., p. 309—313.
- 7.3. Beltzer M., Balzold J. S. Limitations of blood plasma as a fuel cell electrolyte. — Proc. 4th Intersociety Energy Conversion Eng. Conf., Washington, D. C., New York, AIChE, 1969, p. 346—353, 354—360, 361—369.
- 8.1. Лукьянчиков В. С., Стеженский А. И. Получение водородосодержащего газа для топливных элементов. — Киев: Наукова думка, 1970.—40 с.
- 8.2. Жигач А. Ф., Стасиневич Д. С. Химия гидридов. — М.: Мир, 1969.—675 с.
- 8.3. Van Vucht I. H. N., Bruning A. M. Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compound. — Philips Res. Pap., 1970, p. 134—137.
- 9.1. Schwartz H. J. Fuel cells. — Chem. Engng Progr. Sympos. Ser., 1976, vol. 63, № 75, p. 3—8.
- 9.2. Babcock J. W. Fuel cell power system for undersea applications. — Oceanol. Int., 1970, vol. 5, № 10, p. 19—21.
- 10.1. Адлер Ю. П. Введение в планирование эксперимента. — М.: Металлургия, 1969.—157 с.

10.2. Handbook of fuel cell technology/ Ed. C. Berger. — New Jersey: Prentice-Hall, 1968.—607 p.

10.3. Международная система малых электронно-вычислительных машин. — СМ ЭВМ. Тематические подборки. — Приборы и системы управления, 1977, № 10—12.

10.4. Кавалеров Г. И. Измерительные вычислительные комплексы. — Приборы и системы управления, 1977, № 11, с. 23—26.

10.5. Виноградов В. И. Дискретные информационные системы в научных исследованиях (Программно-управляемые модульные структуры). — М.: Атомиздат, 1976.—280 с.

10.6. Трояновский В. И. Система КАМАК и задачи, связанные с ее использованием в АСУ ТП. — Приборы и системы управления, 1976, № 3, с. 17—19.

10.7. Ллойд Д., Липов М. Надежность. — М.: Советское радио, 1964, 686 с.

10.8. Михайлов В. Д., Ганин Е. А., Сухов Г. М. Планирование ускоренных испытаний изделий со сложным законом распределения отказов. — Электротехническая промышленность. Общепромышленные вопросы, 1975, вып. 8 (435), с. 22—25.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5

Глава первая. Общие понятия об электрохимическом генераторе

1.1. Основные процессы в топливном элементе	8
1.2. Основные инженерные проблемы создания ЭХГ	11
1.3. Классификация ЭХГ	18
1.4. Возможные области применения ЭХГ и некоторые оценки перспектив	27

Глава вторая. Термодинамика процессов и некоторые вопросы кинетики

2.1. Основные элементы химической термодинамики. Равновесные процессы	38
2.2. Расчет КПД и ЭДС	41
2.3. Кинетика процессов (феноменологический подход)	46
2.4. Кинетика процессов (микроописание)	54

Глава третья. Электроды

3.1. Принципы построения электродов	81
3.2. Некоторые выводы из теории работы газодиффузионных электродов	96
3.3. Особенности работы кислородных электродов на воздухе	114
3.4. Катализаторы ЭХГ	129
3.5. Современные методы исследования поверхности	147
3.6. Нарушение массопереноса и неустойчивость структуры водородных и кислородных электродов	157

Глава четвертая. Топливный элемент

4.1. Тепловые режимы ТЭ. Экспериментальные исследования	171
4.2. Электрические расчеты токоотводящей основы	178
4.3. Расчет влияния неравномерности физических полей (температуры, концентрации реагентов) на характеристики ТЭ	185
4.4. Расчет влияния реагирующих примесей на характеристики ТЭ. Механизм накопления газовых примесей	192

Глава пятая. Принципы построения схем электрохимических генераторов

5.1. Синтез схем ЭХГ	196
5.2. Классификация и анализ основных вспомогательных систем	205
5.3. Пример расчета динамической системы удаления воды	224
5.4. Система подачи реагентов	233
5.5. Расчет конденсаторов системы удаления воды из ЭХГ	241
5.6. Агрегаты систем питания реагентами	256
5.7. Система удаления реагирующих примесей	267
5.8. Оптимизация токов утечки	273
5.9. Система управления и контроля ЭХГ	277
	447

Глава шестая. Электрохимические генераторы с ионообменными мембранами

6.1. Ионообменные мембраны для ТЭ и их свойства . . .	293
6.2. Принцип действия электрохимических устройств с ионообменными мембранами . . .	298
6.3. Исследования поляризационных характеристик ТЭ с ионообменными мембранами . . .	301
6.4. Эксплуатационные характеристики ТЭ . . .	316
6.5. Энергоустановки для подводного применения . . .	325
6.6. Энергоустановки системы водород — воздух . . .	331
6.7. Батарея ТЭ для энергоснабжения космических объектов . . .	336

Глава седьмая. Некоторые варианты электрохимических генераторов

7.1. Топлива, применяемые в ЭХГ . . .	338
7.2. Углеводороды как топливо . . .	339
7.3. Гидразин, боргидриды и аммиак как возможные топлива для ЭХГ . . .	339
7.4. Некоторые возможные окислители: перекись водорода, азотная кислота, хлор, бром . . .	343
7.5. Некоторые специальные типы ЭХГ: галлий-кислород, цинк-кислород, цинк-хлор, алюминий-кислород, водород-хлор (бром) и другие . . .	344
7.6. Проблема биохимических ТЭ и их разновидности . . .	344

Глава восьмая. Системы хранения и подготовки реагентов (СХПР)

8.1. Общая характеристика СХПР . . .	355
8.2. Получение реагентов из химических соединений . . .	359
8.3. Очистка водорода . . .	382

Глава девятая. Особенности конструирования электрохимических генераторов

9.1. Требования, предъявляемые к конструкции ЭХГ . . .	387
9.2. Основные принципы конструирования . . .	391
9.3. Выбор конструктивной схемы . . .	394

Глава десятая. Испытания электрохимических генераторов. Проблемы надежности

10.1. Объем и условия проведения испытаний. Структура и состав испытательных стендов . . .	398
10.2. Методы испытаний и обработки экспериментальных данных . . .	402
10.3. Автоматизация испытаний ЭХГ . . .	429
10.4. Оценка надежности ЭХГ . . .	434
Список литературы . . .	439